

НАНОЕЛЕКТРОНІКА

Квантово-механічні засади, структури, фізичні властивості

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
за напрямом підготовки «Мікро- та наноелектроніка»*

Київ
«Кафедра»
2013

УДК 621.38-022.513.2(075.8)

ББК 32.85я73

Н25

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
за напрямом підготовки «Мікро- та наноелектроніка»
(лист No 1/11-16500 від 23.10.12 р.)*

Р е ц е н з е н т и:

В. Г. Бар'яхтар, дійсний член НАН України, доктор технічних наук, професор
(Інститут магнетизму НАН і МОН молоді та спорту України, м. Київ);

В. І. Бойко, доктор технічних наук, професор (Дніпродзержинський державний
технічний університет).

НАНОЕЛЕКТРОНІКА. Квантово-механічні засади, структури, фізичні властивості:
Н25 навч. посіб. / Д. М. Заячук, Ю. І. Якименко, В. М. Співак, О. В. Богдан, А. Т. Орлов,
В. М. Коваль. — К.: Кафедра, 2013. — 428 с., іл.

ISBN 978-966-2705-52-2

Висвітлено квантово-механічні засади наноелектроніки, питання її базових напівпровідникових і вуглецевих структур та характеристичних фізичних властивостей цих структур. Розглянуто поведінку та енергетичний спектр квантово-механічних частинок у потенціальних ямах різної форми і вимірності, особливості тунелювання частинок крізь потенціальні бар'єри тунельних і резонансно-тунельних структур, закономірності зміни густини станів вільних електронів за змін вимірності системи, закону дисперсії електронів та при накладанні сильних зовнішніх магнітних полів. Подано основні відомості про двовимірні кристали, структури з двовимірними провідними каналами, їхні композиції: напівпровідникові надгратки, одновимірні кристали, низькорозмірні структури вуглецю — графен, фулерени, нанотрубки. Висвітлено специфічні фізичні властивості дво-, одно- та нульвимірних систем і надграток, спричинені їхньою вимірністю та особливостями просторової та енергетичної структури.

Для студентів, аспірантів та молодих учених, а також для фахівців, що займаються розробкою наноелектронних елементів, пристроїв та систем.

ISBN 978-966-2705-52-2

УДК 621.38-022.513.2(075.8)

ББК 32.85я73

фі Д. М. Заячук, Ю. І. Якименко, В. М. Співак,
О. В. Богдан, А. Т. Орлов, В. М. Коваль, 2013

Зміст	
Вступ.....	8
Частина 1. КВАНТОВО-МЕХАНІЧНІЗАСАДИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ	
Розділ 1. ПОТЕНЦІАЛЬНА ЯМА.....	10
1.1. Просторові та енергетичні характеристики потенціальної ями.	10
1.2. Характер руху класичних і квантово- механічних частинок у потенціальній ямі.	12
1.3. Квантування енергетичного спектра частинки у потенціальній ямі.	14
1.4. Форма потенціальної ями і характер квантування енергетичного спектра.....	22
1.5. Захоплення квантово-механічних частинок потенціальними ямами різної вимірності.	24
1.6. Повний енергетичний спектр квантово- механічної частинки в потенціальній ямі.....	25
Контрольні запитання і завдання.....	28
Розділ 2. ПОТЕНЦІАЛЬНИЙ БАР'СР.....	30
2.1. Тунелювання квантово-механічної частинки крізь потенціальний бар'ср.	30
2.2. Резонансно-тунельні структури.	36
Контрольні запитання і завдання.....	40
Розділ 3. ВИМІРНІСТЬ СИСТЕМИ І ГУСТИНА СТАНІВ ВІЛЬНИХ ЕЛЕКТРОНІВ.....	42
3.1. Вимірність системи і “к-об’см” одного квантового стану вільного електрона.	42
3.2. Алгоритм розрахунку густини станів вільних електронів.....	45
3.3. Густина станів і квадратичний закон дисперсії.	46
3.4. Густина станів і лінійний закон дисперсії.....	53

3.5. Деякі узагальнення і $0D$ системи.....	57
Контрольні запитання і завдання	60
Розділ 4. ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР ЕЛЕКТРОНІВ У СИЛЬНОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ. РІВНІ ЛАНДАУ.....	63
4.1. Тривимірні системи.....	63
4.2. Двовимірні системи.....	68
Контрольні запитання і завдання.....	71
Частина II. НАПІВПРОВІДНИКОВІ СТРУКТУРИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ	
Розділ 5. ДВОВИМІРНІ СТРУКТУРИ.....	73
5.1. Двовимірні кристали.....	74
5.2. Двовимірні системи: дальній порядок і теплові флуктуації.....	80
5.3. Структури з двовимірними електронами: двовимірний електронний газ на гетеропереході.....	82
5.4. Структури з двовимірними електронами: двовимірний електронний газ у квантовій ямі.....	92
5.5. Структури з двовимірними електронами: двовимірний електронний газ в інверсійних шарах польових транзисторів.....	96
Контрольні запитання і завдання.....	99
Розділ 6. КОМПОЗИЦІЇ ДВОВИМІРНИХ СТРУКТУР: НАПІВПРОВІДНИКОВІ НАДҐРАТКИ.....	101
6.1. Просторова структура надґраток.....	104
6.2. Леговані надґратки.....	108
6.3. Композиційні леговані надґратки.....	113
6.4. Енергетична структура надґраток	116
Контрольні запитання і завдання.....	130
Розділ 7. ОДНОВИМІРНІ СТРУКТУРИ: КВАНТОВІ НИТКИ.....	132
7.1. Одновимірні кристали. Перехід Пайєрлса.....	132

7.2. Неможливість співіснування різних фаз в одновимірних структурах.....	136
7.3. Природні квазіодновимірні електронні системи.....	138
Контрольні запитання і завдання.....	139
Частина III. ВУГЛЕЦЕВІ СТРУКТУРИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ	
Розділ 8. ДЕЯКІ ВСТУПНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВУГЛЕЦЬ І ЙОГО ЯЛОТРОПНІ МОДИФІКАЦІЇ.....	141
8.1. Електронна структура і хімічні зв'язки.....	141
8.2. Алмаз.....	147
8.3. Графіт.....	149
8.4. Лінійні формування і моноциклічні кільця.....	151
Контрольні запитання і завдання.....	152
Розділ 9. ФУЛЕРЕНИ.....	154
9.1. Історія відкриття фулеренів.....	154
9.2. Структура фулеренів.....	160
9.3. Стабільність фулеренів.....	167
9.4. Ідентифікація фулеренів.....	171
9.5. Похідні фулеренів.....	185
Контрольні запитання і завдання.....	199
Розділ 10. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ.....	201
10.1. Історія відкриття вуглецевих нанотрубок.....	201
10.2. Просторова структура вуглецевих нанотрубок.....	204
10.3. Енергетична структура вуглецевих нанотрубок.....	220
10.4. Дефекти у вуглецевих нанотрубках.....	240
10.5. Методи експериментального дослідження структури вуглецевих нанотрубок.....	249
Контрольні запитання і завдання.....	264
Розділ 11. ГРАФЕН.....	266
11.1. Структура і стабільність графену.....	267

11.2. Отримання графену.....	268
11.3. Незвичайні фізичні властивості графену.....	270
11.4. Електроніка на основі графену.....	281
Контрольні запитання і завдання.....	284
Частина IV. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	
НАНОЕЛЕКТРОННИХ СТРУКТУР	
Розділ 12. ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ З ДВОВИМІРНИМИ	
ЕЛЕКТРОНАМИ.....	286
12.1. Квантовий ефект Холла.....	286
12.2. Цілочисловий квантовий ефект Холла.....	299
12.3. Метрологічні застосування квантового	
ефекту Холла.....	309
12.4. Дробовий квантовий ефект Холла.....	311
12.5. Балістичні 2D-контакти і квантування їхньої	
пієзовідності	322
Контрольні запитання і завдання.....	329
Розділ 13. ВЛАСТИВОСТІ НАДГРАТОК.....	332
13.1. Густина станів у надГратках.....	332
13.2. Концентрація вільних носіїв заряду в	
надГратках.....	338
13.3. Оптичні властивості надГраток.....	343
13.4. Електропровідність надГраток.....	357
13.5. Вольт-амперні характеристики надГраток.....	361
13.6. Високочастотна провідність надГраток у	
сильному електричному полі. Підсилення і	
генерування електромагнітних хвиль.....	370
Контрольні запитання і завдання.....	375
Розділ 14. ВЛАСТИВОСТІ ОДНОВИМІРНИХ СТРУКТУР...	377
14.1. Одновимірний електронний газ і	
електропровідність одновимірних	
напівпровідникових структур.....	377
14.2. Електропровідність вуглецевих	
нанотрубок.....	378

14.3. Адсорбційні властивості нанотрубок.....	385
14.4. Емісійні властивості нанотрубок.....	394
Контрольні запитання і завдання.....	401
Розділ 15. ВЛАСТИВОСТІ НУЛЬВИМІРНИХ СТРУКТУР.....	403
15.1. Поглинання світла нульвимірними структурами.	403
15.2. Квантові точки і бар'єрні структури. Кулонівська блокада.....	412
Контрольні запитання і завдання.....	422
Список літератури.	427

ВСТУП

Основу наноелектроніки формують структури, квантово обмежені в одному, двох чи трьох напрямках.

Квантове обмеження розміру структури означає, що цей розмір стає сумірним або меншим за довжину хвилі де Бройля вільного електрона $\lambda = h / P$ (h – стала Планка, P – імпульс електрона), тобто меншим за граничний характеристичний параметр, який відділяє розміри систем, за яких поведінку електрона в них можна описувати законами класичної фізики, від розмірів систем, де закони класичної фізики не застосовні в принципі, а для характеризування системи повинні використовуватися закони квантової механіки.

Якщо квантове обмеження розміру системи відбувається в одному напрямку, то виникає структура, яку називають $2D$ структурою або квантовим шаром. Інша поширена її назва – квантова яма. Основна ознака енергетичного спектру квантового шару – його розмірне квантування в одному напрямку (напрямку обмеження розміру) і неперервна залежність енергії носія заряду від його квазіімпульсу в двох інших напрямках (в площині шару). Характеристичні для $2D$ структур фізичні явища – квантовий ефект Холла і квантування провідності балістичного контакту. Основні технологічні підходи до керованого отримання $2D$ структур – епітаксія з молекулярних пучків та епітаксія з металоорганічних сполук і гідридів. Особливим видом $2D$ структур є графен.

За квантового обмеження розміру системи в двох напрямках отримують так звані $1D$ структури або квантові нитки (дроти, проводи). Основна ознака енергетичного спектру квантової нитки – його розмірне квантування в площині, перпендикулярній до осі нитки і неперервна залежність енергії носія заряду від його квазіімпульсу для напрямку вздовж цієї осі. Характеристичні для $1D$ структур фізичні явища – фазовий перехід Пайєрлса “метал – діелектрик” при охолодженні $1D$ кристалу нижче критичної температури і придушення процесів розсіювання вільних носіїв заряду. Основні технологічні підходи до керованого отримання $1D$ структур – поєднання молекулярно-променевої епітаксії й електронної чи лазерної літографії, а також використання процесів самоорганізації

при епітаксійному нарощуванні малої кількості матеріалу на віцинальних поверхнях. Особливим видом $1D$ структур є вуглецеві нанотрубки.

За наявності квантово-розмірного просторового обмеження системи в трьох напрямках отримують структури, які називають $0D$ структурами або квантовими точками. Основна ознака енергетичного спектру квантової точки – його повне розмірне квантування, квантування в усіх трьох напрямках. Характеристичні для $0D$ структур фізичні явища – кулонівська блокада і одноелектронні процеси. Основні технологічні підходи до керованого отримання $0D$ структур – поєднання молекулярно-променевої чи МОС гідридної епітаксії з електронною чи лазерною літографією, використання процесів самоорганізації при епітаксійному нарощуванні малої кількості матеріалу на кристалічно неузгоджену з нарощуваним матеріалом підкладку, а також методи колоїдної хімії. Особливим видом $0D$ структур є фулерени.

Поєднання великої кількості квантових шарів у впорядковані системи з одновимірними квантовими потенціальними ямами і тунельно-прозорими потенціальними бар'єрами, в яких на додачу до природного тривимірного періодичного потенціалу кристалічних ґраток шарів виникає штучний одновимірний періодичний потенціал, веде до формування нового класу низькорозмірних структур, які називають надґратками. Основна ознака енергетичного спектру надґратки – його мінізонний характер. Характеристичні для надґраток фізичні явища – наявність падаючих ділянок з від'ємним диференційним опором на вольт-амперних характеристиках, резонансне тунелювання електронів, підсилення і генерація електромагнітного випромінювання. Основні технологічні підходи до керованого отримання надґраток – епітаксія з молекулярних пучків або епітаксія з металоорганічних сполук і гідридів.

Частина 1. КВАНТОВО-МЕХАНІЧНІ ЗАСАДИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

РОЗДІЛ 1

ПОТЕНЦІАЛЬНА ЯМА

Кажуть, що частинка перебуває у потенціальній ямі, якщо вона знаходиться у деякій області простору, в якій потенціальне поле $U(R)$ має мінімум.

1.1. ПРОСТОРОВІ ТА ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОТЕНЦІАЛЬНОЇ ЯМИ

Основними просторовими та енергетичними характеристиками потенціальної ями, які визначають її вплив на поведінку квазі-частинок, є глибина, мірність, форма ями, а також ширина потенціального бар'єра, який оточує яму.

Ширина потенціального бар'єра скінченної висоти важлива з того погляду, що, залежно від неї, квантово-механічна частинка з різною ймовірністю буде знаходитися у межах потенціальної ями. Якщо бар'єр нескінченно широкий, то частинка ніколи не покине яму, якщо її енергія менша за глибину цієї ями (висоту потенціального бар'єра). Якщо ширина потенціального бар'єра скінченна, то існує скінченна, відмінна від нуля ймовірність знайти частинку за межами потенціальної ями, навіть якщо її енергія менша за висоту потенціального бар'єра, і ця ймовірність тим більша, чим вузьчий бар'єр за заданої його висоти.

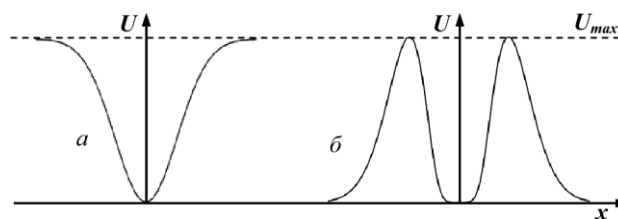


Рис. 1.1. Приклади потенціальних ям однакової глибини U_{max} різної форми та ширини потенціального бар'єра

На рис. 1.1 наведено приклади двох потенціальних ям однакової глибини, але різної форми і ширини потенціального бар'єра. Вплив таких ям на поведінку квантово-механічних частинок буде принципово різним. Якщо енергія частинки E буде меншою за U_{\max} . Тоді вона ніколи не покине ями, що зображена на рис. 1.1, а, але з певною ймовірністю може покинути яму, що зображена на рис. 1.1, б, тунелюючи крізь бар'єр.

Потенціальна яма вважається нескінченно глибокою, якщо максимальне значення потенціального поля, що оточує яму, є нескінченно великим. Потенціальний бар'єр вважається нескінченно широким, якщо максимальне значення потенціального поля досягається на безмежності.

Говорячи про вимірність потенціальної ями, мають на увазі, залежно від кількох із просторових координат X, Y, Z у потенціальному полі системи спостерігається мінімум. Яма буде одновимірною, якщо потенціальне поле має мінімум на залежності тільки від однієї із координат і за її фіксованого значення не залежить від двох інших координат. Отже, рух частинки в одновимірній потенціальній ямі описує її поведінку в двовимірних системах. Відповідно, поведінка квазічастинок в одновимірних системах — це їхня поведінка у двовимірних потенціальних ямах, а у нульвимірних системах — це поведінка квазічастинок у тривимірних потенціальних ямах.

Приклад одновимірної потенціальної ями з нескінченно широким потенціальним бар'єром у напрямку осі Ox показаний на рис. 1.2. Як уже зазначалось, має на увазі, що від двох інших координат y і z за фіксованого x потенціальна енергія не залежить — у цих двох напрямках рух частинки є вільним, тобто при довільному x — $U(y, z) = \text{const}$.

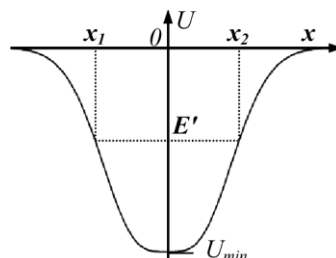


Рис. 1.2. Одновимірна потенціальна яма з нескінченно широким потенціальним бар'єром

Форму потенціальної ями визначає аналітична залежність потенціального поля від координати, тобто залежність $U(r)$. Оскільки, в принципі, ця залежність може бути будь-якою, то і форми реальних потенціальних ям можуть бути найрізноманітнішими. Найбільш важливими на практиці формами одновимірних потенціальних ям є прямокутна, трикутна і параболічна потенціальні ями.

1.2. ХАРАКТЕР РУХУ КЛАСИЧНИХ І КВАНТОВО-МЕХАНІЧНИХ ЧАСТИНОК У ПОТЕНЦІАЛЬНІЙ ЯМІ

Характер руху частинки у потенціальному полі, що володіє мінімумом, принципово залежить від повної (суми кінетичної і потенціальної) енергії, якою володіє частинка.

Для потенціального поля, зображеного на рис. 1.2, якщо загальна енергія частинки $E > 0$, немає принципових відмінностей у поведінці квантових і класичних частинок. Рух і тих, й інших буде нескінченним, інфінітним. Це означає, що така частинка може вільно покинути околі ями і переміститись на нескінченність. Наявність же потенціальної ями призводить тільки до збурення руху частинки, до її розсіювання, оскільки сила F , яка діє на частинку в околі ями $F = -dU(r)/dr$, відрізняється від нуля внаслідок залежності потенціальної енергії від координати.

Якщо ж повна енергія частинки менша за висоту потенціального бар'єра ($E < 0$ на рис. 1.2), яма захоплює частинку, локалізуючи її в собі. У такій ситуації рух як класичної, так і квантової частинок стає обмеженим — фінітним. Але, на противагу попередньому випадку, у поведінці класичної і квантової частинок виникають принципові відмінності. Вони полягають у такому:

1. Якщо класична частинка, що рухається в потенціальній ямі, може володіти будь-якою енергією, зокрема такою, що відповідає дну потенціальної ями, то квантово-механічна частинка ніколи не опускається на дно потенціальної ями.

2. Спектр енергії фінітного руху класичної частинки у напрямку осі Ox (залежність $E(P,)$) є неперервним, а для квантово-механічної частинки — дискретним. Характер дискретності енергетичного спектра визначається формою ями, її розмірами та глибиною.

3. У межах потенціальної ями класична частинка може рухатись тільки від стінки до стінки ями (між точками x_1 і x_2 за енергії E' , відзначеної на рис. 1.2) і в принципі не може проникати в ту область простору, де $L > E$ (тобто за енергії E' в області, де $x_2 < x < x_1$). Квантово-механічна частинка, здійснюючи фінітний рух, може проникати за стінки ями, тобто в ту область простору, де $L > E$. Звичайно, ймовірність проникнення за стінки ями дуже швидко прямує до нуля з віддаллю. Але для будь-якої скінченної віддалі вона завжди відмінна від нуля.

Перша відмінність у поведінці класичної і квантово-механічної частинок зумовлена таким. Будь-який стан класичної частинки описується миттєвими значеннями кінетичної T і потенціальної L енергій, тобто для класичної частинки повна енергія

$$E = T + U. \quad (1.1)$$

Миттєве значення кінетичної енергії класичної частинки може дорівнювати нулю. Внаслідок цього миттєве значення повної енергії E може дорівнювати потенціальній енергії частинки на дні ями U_{\min} оскільки тоді енергія $E_{\min} = 0$ — це означає, що класична частинка може опускатися на дно потенціальної ями.

Стан квантово-механічної частинки описується середніми значеннями енергії:

$$\bar{E} = \bar{T} + \bar{U}. \quad (1.2)$$

Оскільки потенціальна енергія частинки є функцією координати, то середнє значення потенціальної енергії завжди більше за її мінімальне значення, тобто

$$\bar{U} > U_{\min}. \quad (1.3)$$

Оскільки кінетична енергія завжди додатна, то для квантово-механічної частинки $\bar{T} > 0$. Внаслідок цього середнє значення її повної енергії

$$\bar{E} > U_{\min}. \quad (1.4)$$

Оскільки ця нерівність справедлива для будь-якого стану, то вона справедлива і для всіх власних значень енергії E_n частинки в ямі, тобто

$$E_n > U_{\min}. \quad (1.5)$$

Останнє співвідношення доводить, що квантово-механічна частинка ніколи не потрапає на дно потенціальної ями.

Друга відмінність у поведінці класичної і квантово-механічної частинок пов'язана з тим, що будь-яке обмеження руху квантово-механічної частинки спричиняє квантування її енергії.

Третя відмінність у поведінці класичної і квантово-механічної частинок пов'язана з тим, що при $E < U$ за межами ями кінетична енергія класичної частинки $T = E - U$ була би від'ємною, а швидкість її руху $v = \sqrt{2T/m}$ — комплексною, що неможливо. Тому класична частинка за межі потенціальної ями у принципі проникнути не може.

Як і для класичної частинки, кінетична енергія квантової частинки теж принципово додатна. Але проникнення квантово-механічної частинки за межі ями не суперечить закону збереження енергії внаслідок дії принципів невизначеності Гейзенберга.

Якщо ми говоримо, що квантово-механічна частинка перебуває в точці з координатою x , то ми якби локалізуємо її у цій точці, а, отже, невизначеність координати Δx прямує до нуля. Це веде до того, що нічого певного не можна сказати про імпульс частинки, оскільки

$$\Delta p \geq \frac{h}{\Delta x}, \quad (1.6)$$

тобто невизначеність імпульсу стає дуже великою. А оскільки імпульс пов'язаний з енергією, то великою стає і невизначеність енергії частинки $\Delta E \geq \frac{h}{\Delta t}$, що і вирішує суперечність щодо знака кінетичної енергії квантової частинки.

Водночас згідно з іншим із принципів невизначеності Гейзенберга $\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2}$, тобто стая з великою невизначеністю енергії може існувати тим менше, чим більшою є ця невизначеність. Фізично це і приводить до того, що ймовірність знайти квантово-механічну частинку за межами потенціальної ями хоча загалом і не є нульовою, але швидко зменшується з віддаленням від ями.

1.3. КВАНТУВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРА ЧАСТИНКИ У ПОТЕНЦІАЛЬНІЙ ЯМІ

Математично поведінка квантово-механічної частинки описується рівнянням Шредінгера:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1.7)$$

де оператор \hat{H} є оператором Гамільтона, який для найважливішого для нас одновимірного випадку можна записати так:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x). \quad (1.8)$$

Якщо ми розглядаємо квантово-механічну частинку в потенціальній ямі, то розв'язок рівняння Шредінгера, тобто вигляд хвильової функції $\psi(x)$, буде різним у межах і поза межами ями. Водночас на границі ями ці два розв'язки повинні "зшиватися", тобто хвильова функція і її перша похідна по координаті на границі повинні бути неперервними. Характер граничних умов щодо ψ і ψ' у поєднанні з формою і значеннями параметрів потенціальної ями, тобто конкретним виглядом залежності потенціальної енергії квантово-механічної частинки від координати, визначають енергетичний спектр частинки в потенціальній ямі.

Найбільш дослідженими у квантовій механіці є прямокутна, параболічна, трикутна потенціальна ями та потенціальна яма гіперболічного типу. Перші три, крім того, будуть для нас надалі особливо важливі.

Прямокутна потенціальна яма глибиною U_p і шириною схематично показана на рис. 1.3. Нагадаємо коротко на її прикладі в наближенні нескінченно глибокої ями алгоритм знаходження хвильових функцій і енергетичного спектра частинок в потенціальних ямах загалом.

Аналітично прямокутну потенціальну яму глибиною U_p і шириною a задають як

$$\begin{aligned} U(x) &= 0, & \text{якщо } 0 \leq x < a \\ U(x) &= -U_p, & \text{якщо } 0 \leq x < a \end{aligned} \quad (1.9)$$

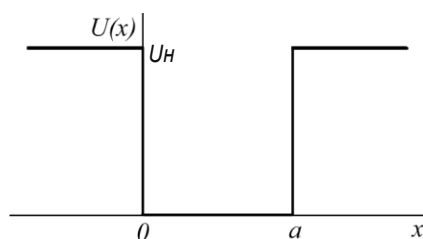


Рис. 1.3. Прямокутна потенціальна яма глибини U_p і ширини a

В області ями $0 < x < a$ рівняння Шредінгера має вигляд

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0. \quad (1.10)$$

Енергетичний спектр квантово-механічної частинки у прямокутній ямі визначається її глибиною (висотою потенціального бар'єра) U_0 , яка, своєю чергою, визначає характер граничних умов для ψ і ψ' . Якщо потенціальна яма є нескінченно глибокою, тобто коли $U_0 \rightarrow \infty$ частинка в принципі не може проникнути за її межі, оскільки на цій межі невизначеність енергії $\Delta U_0 \rightarrow \infty$ — E стає нескінченно великою, а отже, час можливого існування такого стану *єi-hero*. Тому граничні умови для нескінченно глибокої потенціальної ями формулюються так:

$$\psi(0) = \psi(a) = 0. \quad (1.11)$$

Граничні умови (1.11) фізично означають, що, наблизившись до бар'єра, частинка відбивається від нього. Внаслідок цього її хвильова функція є суперпозицією хвилі, що падає, і відбитої, тобто у нескінченно глибокій потенціальній ямі вона повинна мати вигляд стоячої хвилі з вузлами на краях ями. Загалом стояча хвиля будь-якої коливної величини t з циклічною частотою ω і хвильовим числом k має вигляд

$$\psi(x,t) = \sin(kx) \cos(\omega t). \quad (1.12)$$

Тому незалежний від часу розв'язок рівняння (1.10) шукаємо у вигляді амплітуди стоячої хвилі:

$$\psi(x) = A \sin(kx). \quad (1.13)$$

Задача на цьому етапі полягає в тому, щоб переконатися, за яких значень k стояча хвиля (1.13) буде розв'язком рівняння (1.10). Підставивши (1.13) у (1.10) і двічі диференціюючи по координаті, отримаємо, що хвиля (1.13) справді буде розв'язком рівняння (1.10), якщо

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (1.14)$$

Значення, яких може набувати хвильове число k стоячої хвилі (1.13) у нескінченно глибокій потенціальній ямі, а також значення початкової фази знайдемо з граничних умов (1.11).

Гранична умова у 0) - о задовольняється, якщо о.

Умова $\psi(0) = 0$ означає, що $\psi = 0$. Звідси випливає, що

$$ka = n\pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.15)$$

Підставляючи k з (1.15) у (1.14), отримуємо енергетичний спектр квантово-механічної частинки масою m у нескінченно глибокій прямокутній потенціальній ямі шириною a :

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2ma^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.16)$$

Щоб знайти кінцевий вигляд хвильової функції (1.13), необхідно визначити коефіцієнт A . Його знаходять з умови нормування хвильової функції

$$\int_0^a \psi(x) \psi^*(x) dx = 1. \quad (1.17)$$

Підставляючи в (1.17) функцію (1.13) і враховуючи умови (1.15) та з-о, знаходимо, що $A = \sqrt{2/a}$, а отже, нормовані хвильові функції стаціонарних станів частинки у нескінченно глибокій потенціальній ямі мають вигляд

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi(n+1)x}{a}; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.18)$$

Як бачимо зі співвідношення (1.18), хвильова функція $\psi_n(x)$ всередині області руху $0 < x < a$ л разів перетворюється на нуль (має n вузлів), тобто задовольняє осциляційну теорему. Самі границі цієї області – у цьому випадку точки $x = 0$ й $x = a$ – у разі застосування осциляційної теореми з підрахунку кількості нулів виключаються. Хвильова функція основного стану $\psi_0(x)$ на проміжку $0 < x < a$ не має вузлів, вона є дійсною і додатною. Вона має максимум при $x = a/2$, тобто в основному стані квантово-механічна частинка найбільше часу проводить посередині між її стінками. Наступна функція $\psi_1(x)$, що описує перший збуджений стан, має один вузол при $x = a/2$, тобто в першому збудженому стані ймовірність знайти частинку посередині між стінками ями дорівнює нулю. Відповідно у другому збудженому стані ймовірність знаходження частинки є нульовою на відстані від стінок у третину ширини ями і т. д. Енергетичний спектр квантово-механічної частинки у нескінченно глибокій прямокутній потенціальній ямі шириною a і її хвильові функції на нижніх енергетичних рівнях схематично показані на рис. 1.4.

В області поза межами ями $0 > x > a$ рівняння Шредінгера може бути записане як

$$T'' - \kappa^2 T = 0, \quad (1.19)$$

де через κ позначено величину

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}. \quad (1.20)$$

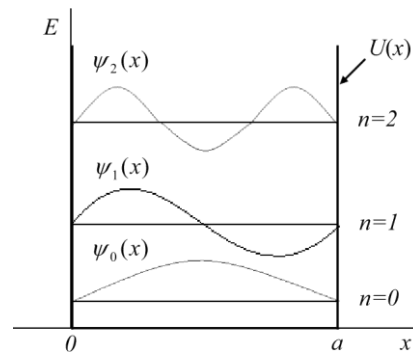


Рис. 1.4. Енергетичні рівні і хвильові функції "квантово-механічної" частинки у нескінченно глибокій прямокутній потенціальній ямі

Жодна частинка не може переміститися на нескінченність за скінченний проміжок часу. Тому розв'язок рівняння (1.19) повинен мати вигляд функції, яка перетворюється на нуль на нескінченності. Такою функцією є спадна експонента

$$= \text{const} \cdot \exp(\kappa z), \quad (1.21)$$

де знаки "—" і "+" у показнику експоненти стосуються областей $x > 0$ і $x < 0$ відповідно.

Якщо яма є нескінченно глибокою, то $\kappa \rightarrow \infty$ оскільки реальна енергія частинки завжди скінченна, і хвильова функція тотожно дорівнює нулю за межами ями. Якщо ж глибина ями U_0 є скінченною, то хвильова функція не обривається на межі недоступної для класичної частинки області простору, а експоненційно спадає до нуля під час заглиблення в неї. Швидкість такого спадання залежить від співвідношення між енергією частинки і глибиною ями і є тим більшою, чим меншою є енергія частинки щодо глибини ями, тобто чим більшою є різниця $U_0 - E$.

На енергетичному спектрі частинки у прямокутній ямі довільної глибини ми не зупиняємося, а пропонуємо знайти його самостійно. Тут лише зазначимо, що для полегшення розв'язання рівняння

Шредінгера у такому разі замість неперервності хвильової функції і її похідної на межі ями зручно сформулювати вимогу неперервності у і її логарифмічної похідної ψ'/ψ . Оскільки вигляд хвильової функції за межами ями не залежить від її глибини, то відповідно до (1.21) гранична умова, записана у вигляді логарифмічної похідної, набуває універсального вигляду — якщо $x = 0$ і $x = a$, то

$$\frac{\psi'}{\psi} = \mp \kappa, \quad (1.22)$$

причому умову (1.22) на границях ями одночасно задовольняє і хвильова функція частинки в ямі.

Прямокутні потенціальні ями є добрим модельним наближенням для описання властивостей різних штучних структур, зокрема таких, як тонкі плівки, подвійні гетероструктури широкощільний/вузькощільний/широкощільний напівпровідники, композиційні надґратки тощо.

Одновимірну параболічну потенціальну яму з коефіцієнтом жорсткості зв'язку k аналітично задається як

$$U(x) = -\frac{kx^2}{2}. \quad (1.23)$$

Відповідно до цього рівняння Шредінгера для частинки у параболічній ямі має вигляд

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{kx^2}{2} \right) \psi(x) = 0. \quad (1.24)$$

Його розв'язок дає такий енергетичний спектр частинки:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.25)$$

і хвильові функції стаціонарних станів, які в нормованому вигляді записуються як:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi), \quad \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x; \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.26)$$

де ξ — безрозмірна величина $\xi = x/l$; $l = \sqrt{\hbar/m\omega}$ — характерний масштаб ДОВЖИНИ; $H_n(\xi)$ — поліноми Ерміта n -го порядку

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}, \quad (1.27)$$

які задовольняють такі прості рекурентні співвідношення:

$$\frac{d}{d\xi} H_n(\xi) = 2nH_{n-1}(\xi) \quad (1.28)$$

$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2nH_{n-1}(\xi)$$

Явний вигляд перших поліномів Ерміта є таким:

$$H_0(\xi) = 1; H_1(\xi) = 2\xi; H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2; H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi. \quad (1.29)$$

Енергетичний спектр квантово-механічної частинки у параболічній ямі й її хвильові функції на нижніх енергетичних рівнях схематично показані на рис. 1.5.

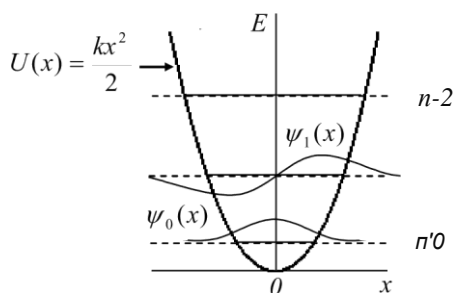


Рис. 1.5. Енергетичні рівні і хвильові функції квантово-механічної частинки у нескінченно глибокій параболічній потенціальній ямі

Модель параболічної потенціальної ями добре описує, наприклад, такі реальні фізичні системи, як атом у вузлі кристалічної ґратки чи будь-який інший лінійний гармонійний осцилятор, а також є добрим наближенням для описання енергетичної структури легованих напівпровідників.

Цікаву у багатьох практичних аспектах трикутну потенціальну яму можна подати, наприклад, так:

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x \ll 0 \\ Fx, & x > 0 \end{cases} \quad (1.30)$$

де F — деяка постійна сила, спрямована вздовж осі Ox .

Відповідно до співвідношення (1.30) рівняння Шредінгера ями трикутної форми записується як

$$\frac{d^2 P(x)}{dx^2} + \frac{2}{\hbar^2} (E - Nx) P(x) = 0. \quad (1.31)$$

Енергетичний спектр квантової частинки у трикутній ямі (1.30) має вигляд

$$E_p = \alpha p \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{1/3}, \quad p = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.32)$$

де коефіцієнт a_n наближено можна записати як

$$a_n \approx \left[\frac{3}{2} \pi \left(n + \frac{3}{4} \right) \right]^{2/3}. \quad (1.33)$$

Ненормована хвильова функція квантової частинки $\psi_n(x)$ у трикутній ямі виражається через так звану функцію Ейрі $\Phi(\zeta)$

$$\Phi(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \cos\left(x\zeta + \frac{x^3}{3}\right) dx \quad (1.34)$$

і може бути подана як

$$\psi_n(x) = \Phi\left(\frac{Fx - E_n}{3}\right), \quad (1.35)$$

де

$$E_n = \left(\frac{F^2 \hbar^2}{2m} \right)^{1/3} n. \quad (1.36)$$

Схематично енергетичні рівні і хвильові функції квантово-механічної частинки в наведеній трикутній потенціальній ямі можна зобразити так, як показано на рис. 1.6.

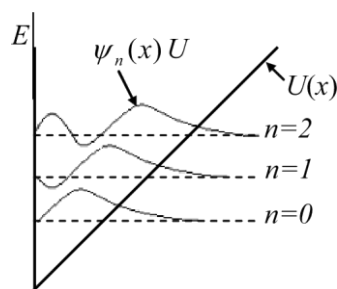


Рис. 1.6. Енергетичні рівні і хвильові функції квантово-механічної частинки у трикутній потенціальній ямі

Трикутна потенціальна яма типу, наведеного на рис. 1.6, є добрим наближенням для опису поведінки двовимірного електронного газу на границі гетеропереходу, в інверсійному шарі польового транзистора, а також поведінки носіїв заряду в напівпровіднику, поміщеному в сильне однорідне електричне поле.

Гіперболічна потенціальна яма добре описує рух частинки в силовому центрально-симетричному полі, коли потенціальна енергія залежить тільки від модуля радіус-вектора $r = |\mathbf{r}|$ і не залежить від його напрямку в просторі, як, наприклад, поведінку електрона в кулонівському полі ядра. Якщо заряд останнього дорівнює $Z|e|$, то

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (1.37)$$

Якщо $Z = 1$, отримаємо модель атома водню. Енергетичний спектр електронів в атомі водню має вигляд

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.38)$$

Схематично він показаний на рис. 1.7.

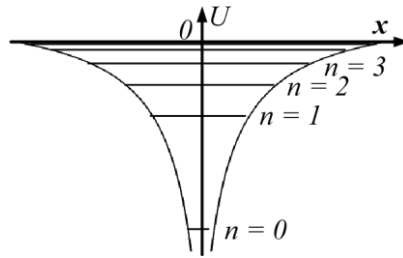


Рис. 1.7. Енергетичні рівні квантово-механічної частинки у гіперболічній потенціальній ямі

Як бачимо, у будь-якій потенціальній ямі енергія квантово-механічної частинки завжди квантується. Якщо потенціальна яма нескінченно глибока, то і кількість дискретних рівнів у ямі нескінченно велика. В ямі скінченної глибини кількість рівнів буде скінченною.

З (1.16), (1.25), (1.32), (1.38) видно, що основний стан системи (стан з найнижчою енергією, з якого квазічастинка спонтанно не може нікуди перейти), який реалізується, коли $l = 0$, ніколи не відповідає дну потенціальної ями. Це математично підтверджує той висновок, який ми отримали вище із загальних міркувань, що квантова частинка ніколи не потрапляє на дно потенціальної ями.

1.4. ФОРМА ПОТЕНЦІАЛЬНОЇ ЯМИ І ХАРАКТЕР КВАНТУВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРА

З наведених співвідношень (1.16), (1.25), (1.32), (1.38) наочно видно, що характер квантування енергетичного спектра квантово-механічної квазічастинки, тобто взаємне розташування квантових рівнів її енергії в потенціальній ямі, принципово залежить від форми ями. Щоб переконатися у цьому, знайдемо різницю між енергіями сусідніх рівнів l і $l+1$ як функцію їхнього порядкового номера.

Для прямокутної ями

$$\Delta E_{l+1,l} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m a^2} (2l+3) \quad (1.39)$$

Для параболічної ями

$$\Delta E_{n+1,n} = \hbar \omega. \quad (1.40)$$

Для гіперболічної ями

$$\Delta E_{l+1,l} = -\frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m a^2} \frac{2l+3}{(l+1)^2} \quad (1.41)$$

Одержані співвідношення показують, що в ямі параболічного типу відстань між двома сусідніми рівнями не залежить від порядкового номера рівня, тобто в параболічній ямі енергетичні рівні екуідистантні. В ямі прямокутного типу енергетична відстань між сусідніми енергетичними рівнями збільшується в міру зростання порядкового номера рівня. В ямі гіперболічного типу зі збільшенням l віддалей між сусідніми енергетичними рівнями зменшується, тобто чим вище рівні на шкалі енергії, тим щільніше вони йдуть.

Для трикутної ями в одиниці $X = (9\pi^2 \hbar^2 / 2m) / 4$ різниця між енергіями сусідніх рівнів

$$\Delta E_{l+1,l} = (4l+7)^2 - (4l+3)^2. \quad (1.42)$$

Оскільки зі зростанням порядкового номера рівня l відносний внесок постійних доданків у значення виразів у першій і другій дужках співвідношення (1.42) зменшується, то різниця між ними, а відповідно й різниця енергій між сусідніми рівнями, як і для гіперболічної ями, у разі збільшення l зменшується також.

Цікаво порівняти вплив ширини прямокутної потенціальної ями на відстань між сусідніми дискретними енергетичними рівнями квантової частинки в ямі зі зміною структури енергетичного спектра при переході від прямокутної до трикутної чи гіперболічної ям. У прямокутній ямі ця відстань зменшується, тобто енергетичні рівні згущуються зі збільшенням її ширини a . Аналогічне згущення енергетичних рівнів у разі трикутної чи гіперболічної потенціальних ям спостерігається у напрямку від дна ями до її верху, тобто у тому напрямку, в якому ширина як трикутної, так гіперболічної ям зростають. Отже, можна дійти логічного висновку, що саме збільшення ширини ями знизу вгору у цих ямах є причиною такого згущення дискретних рівнів. А параболічний характер зростання ширини ями є тією границею між ямами різної форми, де характер

слідуювання енергетичних рівнів один за одним зазнає інверсії — від розрідження до згущення.

Висновок про залежність енергетичного спектра частинки у квантовій ямі від її форми і структурних параметрів є дуже важливим не тільки у суто фізичному сенсі. Він також важливий у прикладному аспекті, оскільки показує, що принципово існує технологічна можливість цілеспрямовано змінювати енергетичний спектр низькорозмірних структур, змінюючи форму потенціальних ям, що описують такі структури. У межах заданої форми ями енергетичний спектр частинки в ямі можна змінювати, змінюючи структурні параметри ями, наприклад її ширину (формула (1.16)), жорсткість зв'язку (формула (1.25)) чи крутизну трикутної ями (формула (1.31)).

1.5. ЗАХОПЛЕННЯ КВАНТОВО-МЕХАНІЧНИХ ЧАСТИНОК ПОТЕНЦІАЛЬНИМИ ЯМАМИ t-існої вимірності

У разі зменшення глибини потенціальної ями кількість енергетичних рівнів у ній зменшується. Якщо потенціальна яма є одно- чи двовимірною, то якою б мілкою вона не була, в ній обов'язково буде існувати хоча б один дискретний енергетичний рівень, вона обов'язково зв'язуватиме частинку, яка потрапляє в яму. Для тривимірної ями це несправедливо.

Тривимірність потенціальної ями означає, що частинка сильно локалізована у просторі у всіх трьох напрямках. Як наслідок, у всіх трьох напрямках має велику невизначеність імпульсу частинки, а відтак і її енергії. Тому в тривимірній ямі дискретні рівні виникають тільки тоді, коли вона достатньо глибока — настільки, щоб невизначеність енергії частинки в ямі була меншою за її глибину. Якщо глибина тривимірної прямокутної ями така, що виконується нерівність

$$U \ll \hbar^2 / m a^2 \quad (1.43)$$

то дискретні рівні в ямі не виникають. Фізично наявність такої ями призводить тільки до розсіювання частинок, що рухаються.

Нездатність тривимірної потенціальної ями за глибини, меншої від деякого критичного значення, захоплювати частинку є суто квантово-механічним ефектом. У класичній механіці частинка буде здійснювати фінітний рух в потенціальній ямі будь-якої глибини,

якщо тільки її енергія менша за висоту потенціального бар'єра, що оточує яму.

Проблема захоплення частинок тривимірними потенціальними ямами має один цікавий фізичний аспект, пов'язаний з існуванням домішкових станів у напівпровідниках. Домішка у кристалі створює тривимірну потенціальну яму. Проте якщо потенціал притягання цієї домішки дуже малий, то вона не може захопити електрон, тобто така домішка не створює дискретних енергетичних рівнів на фоні енергій забороненої зони напівпровідника. Але виявляється, що на такій домішці електрон можна локалізувати штучно, накладаючи на кристал сильне магнітне поле.

У сильному магнітному полі електрон рухається по спіралі, закрученій вздовж напрямку магнітних силових ліній. Чим сильніше магнітне поле, тим менший радіус спіралі. У результаті в достатньо сильних магнітних полях рух електрона став практично квазіодновимірним. Отже, потенціальна яма, яка створюється домішкою в кристалі, у сильному магнітному полі перетворюється з тривимірної на одновимірну. А оскільки в одновимірній потенціальній ямі зв'язані стани існують завжди, то в магнітному полі домішка починає захоплювати електрон, навіть якщо без магнітного поля локалізація електрона на домішці неможлива. Як наслідок, у кристалі виникають зв'язані стани, які отримали назву магнітодомішкових.

1.6. ПОВНИЙ ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР КВАНТОВО-МЕХАНІЧНОЇ ЧАСТИНКИ В ПОТЕНЦІАЛЬНІЙ ЯМІ

Вільна частинка має неперервний енергетичний спектр, який можна записати як

$$E(k) = E(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}. \quad (1.44)$$

У потенціальній ямі в напрямку, перпендикулярному до її стінок, енергія частинки квантується. Відповідно, у законі дисперсії (1.44) залишається стільки неперервних складових (стільки доданків, що описують вільний рух частинки), скільки залишається напрямків, у яких цей рух продовжує бути вільним. Інші складові закону дисперсії (1.44) переходять у доданки, що відповідають дискретному енергетичному спектру, вигляд яких визначається формою і

структурними параметрами ями для кожного із напрямків обмеження вільного руху. В результаті для частинки в одновимірній (наприклад, нескінченно глибокій прямокутній шириною a у напрямку осі OD потенціальній ямі сумарний енергетичний спектр набуває вигляду:

$$E(n, k, k_z) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n+1)^2 + \frac{\hbar^2 (k_y^2 + k_z^2)}{2m} \quad (1.45)$$

Співвідношення (1.45) відображає той факт, що кожному дискретному рівню E_n у потенціальній ямі відповідає цілий набір можливих квантових станів, які відрізняються хвильовими числами k і k_z чи квазіімпульсами $-\hbar k$ і $-\hbar k_z$. При цьому зазвичай говорять не про рівень, а про підзону розмірного квантування з номером n .

Для частинки в аналогічній двовимірній потенціальній ямі шириною a_x і a_y в напрямках OX і OY відповідно сумарний енергетичний спектр буде:

$$E(n, k_x, k_y) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma_x^2} (n+1)^2 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma_y^2} (n+1)^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.46)$$

Двовимірна потенціальна яма, як зазначалося, описує квантову нитку. Відповідно до (1.46) кожному дискретному рівню E у квантовій нитці відповідає набір квантових станів, які відрізняються тільки однією компонентою хвильового числа k , чи квазіімпульсу P , $-\hbar k$.

Спектр частинки у тривимірній потенціальній ямі, яка описує квантову точку, втрачає неперервні компоненти і стає повністю квантовим:

$$E(n) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma_x^2} (n+1)^2 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma_y^2} (n+1)^2 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma_z^2} (n+1)^2 \quad (1.47)$$

Якщо графічно зобразити порівняльні залежності законів дисперсії $E(k)$ для вільної частинки і частинки в одновимірній прямокутній потенціальній ямі, то отримаємо картину, показану на рис. 1.8. Наочно показано, що енергетичний спектр вільної частинки є ізотропним, незалежним від напрямку, а для частинки в потенціальній ямі — принципово анізотропним.

Важливо пам'ятати, що дискретність енергетичного спектра частинки в потенціальній ямі не означає автоматично недоступність для неї більшості із можливих значень енергії. Як легко зрозуміти зі співвідношення (1.45), мінімально можливе значення енергії частинки в потенціальній ямі відповідає умові $n = 0$, $k = k_z = 0$. Це

означає, що значення енергії, які відповідають інтервалу від дна потенціальної ями до енергетичного рівня $L = \frac{23^2}{2m\omega^2}$, є забороненими для частинки для будь-якого напрямку збудження (пригадують — квантова частинка ніколи не падає на дно потенціальної ями).

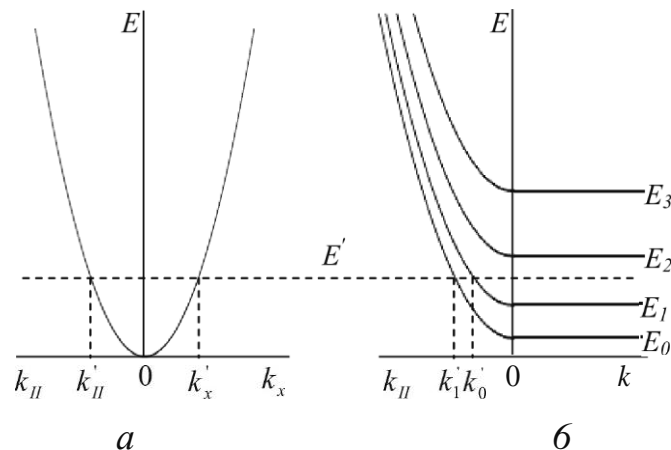


Рис. 1.8. Енергетичний спектр вільної частинки (а) і частинки в одновимірній прямокутній потенціальній ямі (б)

Всі інші значення енергії, більші за E_0 є доступними для частинки, але не для будь-якого напрямку і збудження в ямі і не для будь-якої енергетичної підзони, в якій вона знаходиться. Так, будь-яке значення енергії з інтервалу $E_1 > E > E_0$ доступне для частинок, але тільки для тих, які перебувають у найнижчій (основній) енергетичній підзоні в ямі й мають належні значення компоненти хвильового числа $k_{||}$, паралельної до стінок ями. Енергії з інтервалу $E_2 > E > E_1$ доступні вже для частинок, які знаходяться в основній і першій збудженій енергетичних підзонах в ямі. Зокрема, вказану на рис. 1.8 енергію E' може мати частинка в основній енергетичній підзоні E_0 , якщо вона матиме хвильове число k'_0 , або частинка у межах першої збудженої підзони E_1 . Якщо її хвильове число дорівнюватиме k'_1 . Але за будь-якого збудження у напрямку OX (перпендикулярно до стінок прямокутної ями) частинка не може мати енергію величиною E' . Фізично це означає, що в одновимірній потенціальній ямі будь-якої форми частинки ведуть себе як двовимірний газ — газ, частинки якого можуть вільно рухатися тільки у двох напрямках. У даному випадку це напрямки, що формують площину, перпендикулярну до осі від бар'єра до бар'єра потенціальної ями.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення потенціальної ями, її глибини, вимірності і форми.
2. Поясніть фізичну природу і суть відмінностей поведінки в потенціальній ямі класичних і квантово-механічних частинок.
3. Охарактеризуйте можливості і напрямки модифікації енергетичного спектра електронів у потенціальній ямі впливом на її форму і структурні параметри.
4. Чому, на вашу думку, форма потенціальної ями, впливає на взаємне розташування енергетичних рівнів квантово-механічної частинки в ямі?
5. Обґрунтуйте і проілюструйте поєднання елементів квантування і неперервності енергетичного спектра електронів в $2D$ і $1D$ структурах.
6. Сформулюйте суть і поясніть наслідки граничних умов для розв'язання рівняння Шредінгера для квантово-механічної частинки в потенціальній ямі.
7. Поясніть характер квантування енергетичного спектра у нескінченно глибоких одновимірних потенціальних прямокутній, трикутній, параболічній і гіперболічній ямах.
8. Опишіть спільні і відмінні риси енергетичного спектру електронів у параболічній і гіперболічній потенціальних ямах.
9. Опишіть спільні і відмінні риси енергетичного спектру електронів у прямокутній і трикутній потенціальних ямах.
10. Визначте рівні енергії для квантово-механічної частинки в одновимірній прямокутній потенціальній ямі скінченної глибини U_0 і ширини a .
11. Поясніть принципову відмінність хвильових функцій квантово-механічних частинок у потенціальних ямах скінченної і нескінченної глибини.
12. Доведіть, що у будь-якій потенціальній ямі квантово-механічна частинка ніколи не падає на її дно.
13. Поясніть, чому і як вимірність потенціальної ями впливає на її здатність локалізувати у просторі квантово-механічну частинку.
14. Поясніть суть, умови і механізм виникнення магніто-домішкових станів у кристалах.
15. Запишіть повний енергетичний спектр квантово-механічної частинки в одновимірній, двовимірній і тривимірній потенціальних

ямах і сформулюйте наслідки, які впливають з нього щодо можливої поведінки частинки в такій ямі.

16. Енергетична віддаль між основним і першим збудженим рівнями електрона в одновимірній потенціальній ямі гіперболічного типу становить 0,75 еВ. Запишіть значення енергій перших п'яти енергетичних рівнів електрона в ямі.

17. Енергетична віддаль між основним і першим збудженим рівнями електрона в одновимірній потенціальній ямі параболічного типу становить 0,5 еВ. Запишіть значення енергій перших п'яти енергетичних рівнів електрона в ямі.

18. Енергетична віддаль між основним і першим збудженим рівнями електрона в нескінченно глибокій одновимірній прямокутній потенціальній ямі становить 0,3 еВ. Запишіть значення енергій перших п'яти енергетичних рівнів електрона в ямі.

19. Енергетична віддаль між основним і першим збудженим рівнями електрона в одновимірній потенціальній ямі гіперболічного типу становить 1,5 еВ. Знайдіть енергетичну віддаль між другим і третім збудженими рівнями електрона в ямі.

20. Енергетична віддаль між основним і першим збудженим рівнями електрона в нескінченно глибокій одновимірній прямокутній потенціальній ямі становить 0,6 еВ. Знайдіть енергетичну віддаль між третім і четвертим збудженими рівнями електрона в ямі.

ПОТЕНЦІАЛЬНИЙ БАР'СР

Потенціальним бар'сром називають область простору, яка оточує потенціальну яму.

2.1. ТУНЕЛЮВАННЯ КВАНТОВО-МЕХАНІЧНОЇ ЧАСТИНКИ КРІЗЬ ПОТЕНЦІАЛЬНИЙ БАР'СР

Як уже зазначалося, квантово-механічна частинка здатна заглиблюватися у потенціальний бар'ср, тобто в ту область простору, де її повна енергія E менша за потенціальну енергію L , якщо потенціальний бар'ср в точці заглиблення не є нескінченно високим. Як результат, завжди існує певна ймовірність знайти квантово-механічну частинку на будь-якій скінченній відстані в товщі бар'сра, хоча ця ймовірність дуже швидко прямує до нуля зі збільшенням глибини проникнення. Звідси випливає, що якщо потенціальний бар'ср має не тільки скінченну висоту, але й скінченну товщину, то частинка може проникнути крізь такий бар'ср, навіть не маючи достатньої енергії, щоб перестрибнути через нього — вона може тунелювати крізь бар'ср.

Розглянемо поведінку частинки, яка, володіючи енергією E , падає на потенціальний бар'ср прямокутної форми ширини a і висоти L . Аналітично такий бар'ср можна подати за допомогою співвідношення

$$U(x) = \begin{cases} U = \text{const}, & 0 < x < a \end{cases} \quad (2.1)$$

а графічно — так, як показано на рис. 2.1.

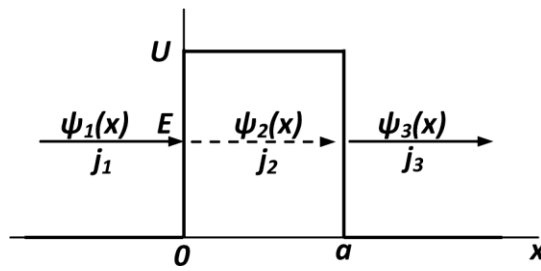


Рис. 2.1. Схема тунелювання квантово-механічної частинки з енергією E крізь прямокутний потенціальний бар'єр висоти U і ширини a . $\psi_{1,2,3}(x)$ — хвильові функції частинки в різних областях ПЕОСтору, $j_{1,2,3}$ — відповідні її густини потоку ймовірності.

Для наших майбутніх задач важливим є питання ймовірності проникнення частинки крізь потенціальний бар'єр, або, іншими словами, питання прозорості бар'єра для частинки, яка володіє довільною енергією, меншою за його висоту. За означенням коефіцієнт прозорості потенціального бар'єра D визначають як відношення густини потоку ймовірності, з якою частинка покидає бар'єр, до густини потоку ймовірності, з якою частинка падає на бар'єр. Відповідно до позначень рис. 2.1 величину D можна записати:

$$D = j_3 / j_1 \quad (2.2)$$

Поява густини потоку ймовірності зумовлюється зміною з часом густини ймовірності перебування частинки в тій чи іншій частині простору. Густина ймовірності $\rho(x)$ перебування частинки в одиничному інтервалі простору в околі точки з координатою x задається, як відомо, квадратом модуля її хвильової функції:

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2. \quad (2.3)$$

Вона може змінюватися з часом, але часові зміни $\rho(x)$ повинні бути неперервними. Зміна з часом густини ймовірності $\rho(x)$ і спричинювана цими змінами густина потоку ймовірності $j(x)$ пов'язані між собою рівнянням неперервності, яке описує закон збереження густини ймовірності:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} j = 0. \quad (2.4)$$

Явний вигляд густини потоку ймовірності j можна знайти з урахуванням нестационарного рівняння Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (2.5)$$

і виразу для оператора Гамільтона

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(z). \quad (2.6)$$

Відповідно до (2.5) і (2.6)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \Psi}{\partial t} \Psi + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*). \quad (2.7)$$

Порівнюючи (2.4) і (2.7), бачимо, що рух квантово-механічної частинки характеризується такою густиною потоку ймовірності:

$$j(z) = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*), \quad (2.8)$$

або для одновимірного випадку

$$j(x) = -\frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi^*(x) \frac{\partial \Psi(x)}{\partial x} - \Psi(x) \frac{\partial \Psi^*(x)}{\partial x} \right) \quad (2.9)$$

Як бачимо, густина потоку ймовірності тільки тоді буде неперервною функцією координати, якщо неперервними у будь-якій точці простору будуть хвильова функція частинки і її перша похідна за координатою.

Відповідно до визначення коефіцієнта прозорості потенціального бар'єра й отриманого виразу для густини потоку ймовірності, для розрахунку D необхідно знайти хвильову функцію частинки $\psi_1(x)$ ліворуч від бар'єра ($x < 0$), $\psi_2(x)$ всередині бар'єра ($0 < x < a$) та $\psi_3(x)$ праворуч від бар'єра ($x > a$).

Вважатимемо, що частинка з певною енергією E і відповідним їй хвильовим числом k :

$$k_0 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.10)$$

приходить з області від'ємних значень x , падаючи на потенціальний бар'єр зліва, як показано на рис. 2.1. В цій області простору рівняння Шредінгера є:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_1(x)}{dx^2} = E \psi_1(x), \quad (2.11)$$

а хвильова функція частинки $\psi(\bullet)$ формується як суперпозиція двох хвиль — тієї, що падає на бар'єр (позначимо її амплітуду через A_1), і тієї, що відбивається від нього (її амплітуду позначимо через A_2)-

$$\psi_1(x) = A e^{ik_0 x} + B e^{-ik_0 x} \quad (2.12)$$

У межах потенціального бар'єра ($0 < x < a$) хвильова функція частинки розв'язком рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_2(x)}{dx^2} + U_2(x) = E \psi_2(x) \quad (2.13)$$

Тут вона є суперпозицією двох згасаючих хвиль, які поширюються від передньої стінки бар'єра до задньої та назад у зворотному напрямку:

$$\psi_2(x) = B_1 e^{\kappa x} + B_2 e^{-\kappa x} \quad (2.14)$$

швидкість згасання яких визначається різницею енергій частинки E , що падає, і висоти бар'єра U_2 — величиною:

$$\kappa = \frac{m(U_2 - E)}{\hbar} \quad (2.15)$$

Праворуч від бар'єра ($x > a$) існують тільки частинки, які віддаляються від нього, тому в цій частині простору рівняння Шредінгера для частинки має вигляд

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_3(x)}{dx^2} = E \psi_3(x) \quad (2.16)$$

а її хвильова функція

$$\psi_3(x) = C_1 e^{ik_0 x} \quad (2.17)$$

Схематично наведені розв'язки і відповідна до них поведінка квантово-механічної частинки, що падає зліва на потенціальний бар'єр висоти U_2 , для його нескінченно великої і скінченної ширини показані на рис. 2.2. Поведінка хвильових функцій частинки на границях бар'єрів відповідає умові їхньої неперервності і неперервності їхніх похідних.

Відповідно до виразів (2.9), (2.12) і (2.17) густина потоку ймовірності частинок, що падають на потенціальний бар'єр і проходять крізь нього, становитиме:

$$j_1 = |A_1|^2 \frac{\hbar k}{m} \quad (2.18)$$

$$j_3 = |C_1|^2 \frac{\hbar k}{m} \quad (2.19)$$

а коефіцієнт прозорості:

$$D = |C_1/A_1|^2 \quad (2.20)$$

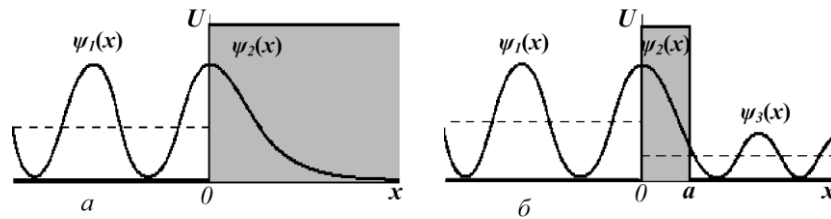


Рис. 2.2. Ілюстрація поведінки квантової частинки, що стикається з потенціальним бар'єром висоти U , але різної товщини: а — бар'єр нескінченно широкий; б — бар'єр скінченної товщини a

Використовуючи явний вигляд хвильових функцій (2.12), (2.14) і (2.17), а також умови неперервності цих функцій та їхніх перших похідних на межах потенціального бар'єра у точках $x = 0$ і $x = a$:

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_2(0) \\ \psi_1'(0) &= \psi_2'(0) \\ \psi_2(a) &= \psi_3(a) \\ \psi_2'(a) &= \psi_3'(a) \end{aligned} \quad (2.21)$$

знаходимо вираз коефіцієнта прозорості прямокутного потенціального бар'єра (2.1):

$$D = \frac{1}{1 + \frac{\text{sh}^2 \kappa a}{4 \frac{E}{U} \left(1 - \frac{E}{U}\right)}} \quad (2.22)$$

Природно, що коефіцієнт прозорості потенціального бар'єра є тим меншим, чим більша його ширина, і залежить від співвідношення між енергією частинки E , що тунелює, і висотою бар'єра U , крізь який відбувається тунелювання. Вплив цих параметрів на ймовірність тунелювання частинки крізь бар'єр ілюструє рис. 2.3.

Як бачимо з рис. 2.3, за будь-яких ширини і висоти потенціального бар'єра його прозорість для частинки прямує до нуля, якщо її енергія прямує до нуля. Аналітично коефіцієнт прозорості бар'єра для частинок з дуже малою енергією має вигляд

$$D \approx \frac{4E}{U(\text{sh} \sqrt{2ma^2U/\hbar^2})^2} \quad (2.23)$$

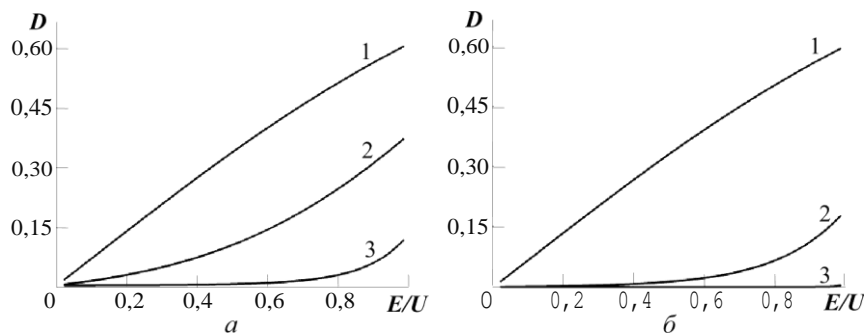


Рис. 2.3. Залежність коефіцієнта прозорості потенціального бар'єра від відношення енергії частинки до висоти бар'єра E/U : а — за постійної ширини бар'єра $a = 10$ нм, але різної його висоти $L = 0,1$ (1), $0,25$ (2) і $1,0$ еВ (3); б — за постійної висоти бар'єра $L = 0,1$ еВ, але різної його ширини $a = 10$ (1), 25 (2) і 100 нм (3)

Якщо ж енергія частинки, що налітас на бар'єр, прямус до висоти цього бар'єра, то його коефіцієнт прозорості прямус до значення

$$D = \frac{1}{1 + \frac{U}{4} \frac{3^2}{2ma^2}} \quad (2.24)$$

Як бачимо, якщо бар'єр присутній, тобто $V \neq 0$ чи $a \neq 0$, коефіцієнт його прозорості D завжди менший за одиницю і тим менший, чим більша висота бар'єра і більша його ширина, що також добре видно з рис. 2.3. Така поведінка прозорості потенціального бар'єра для частинки за зміни його товщини і висоти, коли частинка фактично не має дефіциту енергії, щоб подолати бар'єр, може здатися на перший погляд доволі дивною. Адже справді, яке, здавалось би, має значення висота чи ширина потенціального бар'єра для подолання його частинкою, що падає, якщо її енергія така сама, як ця висота. Пояснити це можна тим, що потенціальний бар'єр у загальному випадку з певною ймовірністю відбиває квантово-механічну частинку за будь-якої її енергії — меншої чи більшої за висоту бар'єра. Саме це і зумовлює залежність прозорості потенціального бар'єра від його висоти для квантово-механічної частинки, що падає, навіть коли вона вже не має дефіциту енергії для подолання бар'єра.

Якщо бар'єр має значні висоту і ширину, $ka \gg 1$, $\sin^2 \delta \approx 1/2$ і C достатньо великим. Зважаючи також на те, що для частинок з енергією, меншою за висоту потенціального бар'єра, $E/U < 1$, у знаменнику формули (2.69) можна знехтувати одиницею порівняно з другим доданком. Тоді з точністю до передекспоненційного множника отримуємо

$$D \approx \exp\left(-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}\right). \quad (2.25)$$

Співвідношення (2.25) показує, що ймовірність тунелювання частинки крізь прямокутний потенціальний бар'єр низької прозорості зменшується експоненційно зі збільшенням товщини і висоти бар'єра. Звернемо увагу ще і на те, що ймовірність тунелювання частинки крізь бар'єр зменшується також зі збільшенням її маси.

Конкретна форма бар'єра, який реально ніколи не буває прямокутним, змінює кількісно значення коефіцієнтів його прозорості відносно одержаних, але не змінює принципів висновків щодо можливості для квантово-механічної частинки тунелювати крізь потенціальний бар'єр, висота якого більша за її енергію.

2.2. РЕЗОНАНСНО-ТУНЕЛЬНІ СТРУКТУРИ

Цікавий різновид бар'єрних структур виникає, якщо у потенціальному бар'єрі, який розділяє два провідники, створити квантово-розмірну потенціальну яму. Прикладом такого бар'єра може бути шар діелектрика, розділений прошарком напівпровідника. Бар'єрні структури означеного типу називають резонансно-тунельними. Порівняння просторових енергетичних діаграм звичайної тунельної і резонансно-тунельної структур схематично подано на рис. 2.4. Стрілками на діаграмах умовно показано електрони, що падають на бар'єр і тунелюють крізь нього. Довжини стрілок символізують амплітуди хвильових функцій електронів.

Для "суцільного" потенціального бар'єра у просторовому проміжку $(0, d)$ між провідниками для електрона немає дозволених квантових станів (рис. 2.4, а). Для більшості енергій електрона таких станів немає і в структурі бар'єра з ямою (рис. 2.4, б). Відповідно за таких енергій умови тунелювання електрона крізь бар'єр практично

не змінюються, незважаючи на появу в бар'єрі квантової ями. Схематично це відображають рівні довжини відповідних стрілок на рис. 2.4, а, б праворуч від бар'єрів.

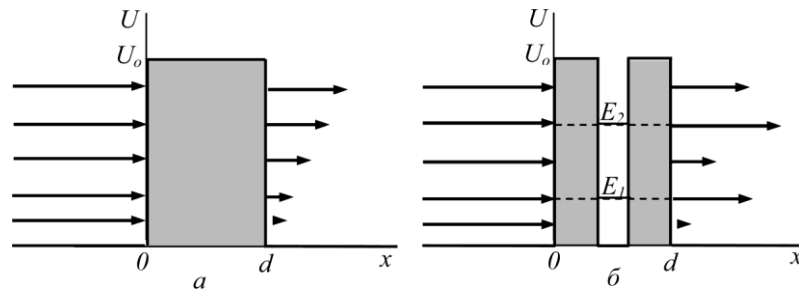


Рис. 2.4. Просторові енергетичні діаграми тунельно“ї” (а) і резонансно-тунельної” (б) структур. Затушовані області — потенціальні бар'єри. Стрілками показано електрони, що падають на бар'єр зліва і тунелюють крізь нього. Довжини стрілок умовно відображають амплітуди хвильових функцій електронів

Зовсім іншою є ситуація для електронів, які падають на бар'єр з квантовою ямою, маючи енергію, яка перебуває в резонансі з енергією дискретних енергетичних рівнів електрона в ямі (на рис. 2.4, б зображено два такі рівні E_1 і E_2). Наявність резонансних станів у ямі приводить до різкого зростання імовірності тунелювання електрона в ці стани, а потім далі, крізь другу частину бар'єра за його межі.

Специфіка тунелювання електронів крізь резонансно-тунельні структури веде до дуже цікавих і практично важливих наслідків у разі, якщо їх увімкнути в електричне коло. Розглянемо резонансно-тунельну структуру, в якій два масивні провідники з виродженими носіями заряду розділені потенціальним бар'єром з квантовою ямою. Для простоти вважатимемо, що в ямі є один квантовий рівень з енергією E_1 , а температура структури близька до абсолютного нуля. Зонна діаграма такої простої структури показана на рис. 2.5, а.

Якщо наведену резонансно-тунельну структуру увімкнути в електричне коло, створивши між масивними провідниками деяку різницю потенціалів, через структуру потече тунельний струм. Яким він буде, залежатиме як від властивостей самого бар'єра, так і від властивостей потенціальної ями в бар'єрі.

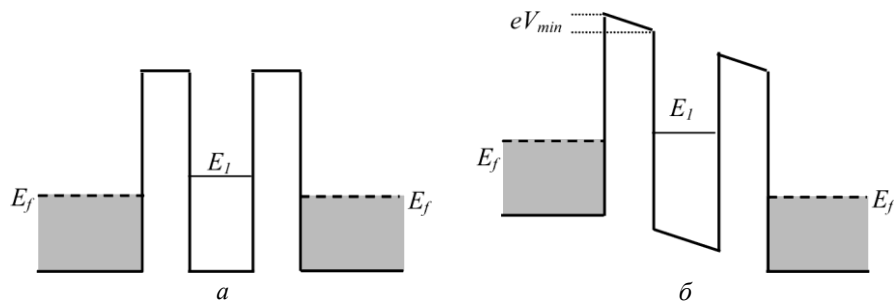


Рис. 2.5. Зонна діаграма резонансно-тунельно "і" структури за нульового зміщення на бар'єрі (а) і зміщення $V_{\text{«»}}$ (б)

Якби яму в бар'єрі формував масивний провідник, то вона володіла би неперервним енергетичним спектром і струм через загальний бар'єр монотонно зростав би за збільшення напруги на ньому. Дискретність енергетичного спектра в ямі кардинально змінює ситуацію. Тунелювання крізь лівий бар'єр можливе лише за умови, що енергетичний рівень у ямі E_1 збігається за енергією з якимось із заповнених станів ліворуч від бар'єра. Таку резонансну ситуацію можна створити, подаючи на лівий контакт негативний потенціал. Мінімальне значення потенціалу m/μ за якого уможливиться тунелювання електронів крізь ліву частину потенціального бар'єра, відповідатиме умові підвищення їхньої енергії у зоні провідності лівого контакту на величину $eV_{\text{«»}} = E_1 - E_f$ (рис. 2.5, б). Тунелювання для електронів унеможливиться, якщо під впливом прикладеного потенціалу зона провідності контакту підніметься настільки, що рівень E_1 виявиться нижчим від її дна. Тому для протікання тунельного струму крізь ліву частину бар'єра максимальне значення потенціалу V_{max} що подається на лівий контакт, не повинно перевищувати $V_{\text{max}} = E_1 / e$. У правому контакті резонансно-тунельної структури, що розглядається, за умови $V = (E_1 - E) / e$ завжди є вільні квантові стани для тунелювання електронів з рівня E_1 ями. Тому в інтервалі напруг від V_{min} до V_{max} тунельний струм протікатиме крізь таку резонансно-тунельну структуру загалом, а його величина буде пропорційною до різниці між прикладеною V і мінімальною V_{min} напругами:

$$I = (V - E_j + E) / e \quad (2.26)$$

$$(E_j - E) / e \leq V \leq E_j / e$$

Якщо $V > E / e$, тунелювання електронів крізь ліву частину бар'єра стає неможливим, а, отже, тунельний струм крізь резонансно-тунельну структуру загалом зникає. Це означає, що на вольт-амперній характеристиці такої структури за високих напруг з'являтиметься спадна ділянка — напруга на резонансно-тунельному переході зростатиме, а струм через перехід падатиме, як схематично показано на рис. 2.6.

Наявність спадних ділянок вольт-амперних характеристик з від'ємним диференціальним опором Δd — dk/dI викликає великий інтерес до резонансно-тунельних структур і ми переконаємося в їхній ефективності, коли розглядатимемо питання напівпровідникових надграток. Реальна вольт-амперна характеристика резонансно-тунельної структури не матиме такої ідеалізованої трикутної форми, як показано штриховою лінією на рис. 2.6, а буде розмитою.

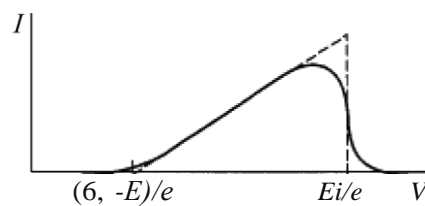


Рис. 2.6. Вольт-амперна характеристика резонансно-тунельної структури у наближенні дискретного (штрихова лінія) і розширеного (суцільна лінія) квантового рівня E_1 в ямі

Її розмиття спричиняється різними чинниками, наприклад, невизначеністю ΔE енергії рівня E_1 внаслідок скінченності часу життя електронів на ньому, яка викликана як їхнім розсіюванням, так і покиданням електронами ями. Крім того, реальні структури завжди працюють за скінченних температур, що веде до термічного розмиття функції розподілу Фермі — Дірака. Все це веде до того, що вольт-амперна характеристика резонансно-тунельної структури розмивається і вона набуває плавного характеру, показаного на рис. 2.6 суцільною лінією. Однак якщо температура і розмиття квантових рівнів не надто великі, то вольт-амперна характеристика структури зберігає спадну ділянку з достатньо великою амплітудою. Оскільки реальні часи тунелювання електронів достатньо малі, ця ділянка зберігається і на змінному струмі аж до доволі високих їхніх

частот. Як результат, резонансно-тунельні структури виявляються перспективними для підсилення і генерації НВЧ сигналів аж до субміліметрового діапазону.

Контрольні запитання і завдання

21. Поясніть суть, причини і можливості тунелювання квантово-механічних частинок крізь потенціальний бар'єр.

22. Проілюструйте зв'язок між процесом тунелювання квантово-механічної частинки крізь потенціальний бар'єр і співвідношенням невизначеності Гейзенберга для енергії.

23. Поясніть, чому квантово-механічна частинка в принципі не може тунелювати крізь нескінченно високий потенціальний бар'єр.

24. Поясніть, що таке густина потоку ймовірності й як вона пов'язана із розрахунком коефіцієнта прозорості потенціального бар'єра.

25. Поясніть, чому хвильова функція квантово-механічної частинки і її перша похідна на межі між потенціальною ямою і потенціальним бар'єром повинні бути неперервними.

26. Розрахуйте коефіцієнт прозорості прямокутного потенціального бар'єра висотою U_0 і шириною a .

27. Охарактеризуйте і поясніть залежність коефіцієнта прозорості потенціального бар'єра від його параметрів — ширини і висоти.

28. Охарактеризуйте і поясніть залежність коефіцієнта прозорості потенціального бар'єра від енергії частинки, що падає на бар'єр.

29. Розрахуйте коефіцієнт відбивання квантово-механічної частинки від прямокутного потенціального бар'єра висотою U_0 і шириною a .

30. Поясніть, що таке резонансно-тунельні структури й охарактеризуйте особливості тунелювання квантово-механічних частинок крізь них.

31. Побудуйте і порівняйте просторові енергетичні діаграми тунельної і резонансно-тунельної структур.

32. Побудуйте і обґрунтуйте зонну енергетичну діаграму резонансно-тунельної структури за нульового і скінченного зміщення на бар'єрі.

33. Нарисуйте схематично вольт-амперну характеристику резонансно-тунельної структури за наявності одного квантового рівня в ямі.

34. Покажіть і обґрунтуйте можливі зміни характеру вольт-амперної характеристики резонансно-тунельної структури при збільшенні кількості резонансних рівнів у ямі.

35. Поясніть, за яких умов і чому на вольт-амперних характеристиках резонансно-тунельних структур виникають спадні ділянки з від'ємним диференціальним опором.

ВИМІРНІСТЬ СИСТЕМИ І ГУСТИНА СТАНІВ ВІЛЬНИХ ЕЛЕКТРОНІВ

Важливе значення у формуванні фізичних властивостей квантово-розмірних систем, як і будь-яких інших реальних об'єктів, мають не тільки енергетична структура і закон дисперсії вільних носіїв заряду, а також те, як дозволені квантові стани вільного електрона розподіляються шкалою енергій. Якщо можливість зайняти за певних умов той чи інший квантовий стан на будь-якому енергетичному рівні для електрона, як для представника групи ферміонів, визначається принципом Паулі, то розподіл дозволених для нього квантових станів навколо деякого вибраного стану, що характеризується енергією E , визначається вимірністю системи та законом дисперсії носіїв заряду.

3.1. ВИМІРНІСТЬ СИСТЕМИ І “ k -ОБ’ЄМ” ОДНОГО КВАНТОВОГО СТАНУ ВІЛЬНОГО ЕЛЕКТРОНА

Квантовий стан вільного електрона задається значенням його хвильового числа k або квазіімпульсу $\hbar k$. Скільки таких квантових станів припадатиме на вибраний скінченний інтервал енергії, залежатиме від вимірності системи, в якій перебуває електрон, її протяжності, а також від аналітичної залежності між енергією електрона і його хвильовим числом, тобто від закону дисперсії.

У системі необмежених розмірів хвильове число електрона змінюється неперервно. Це означає, що на будь-який скінченний інтервал енергії припадає нескінченно велика кількість дозволених значень хвильового числа електрона, а отже, нескінченно велика кількість його дозволених квантових станів.

Реальні фізичні системи завжди мають обмежені розміри. Внаслідок цього в реальних системах хвильове число k електрона змінюється дискретно. Дискретність зміни k означає, що у скінченному енергетичному інтервалі кількість дозволених квантових

станів електрона у системі скінченних розмірів теж буде скінченною. Дозволені квантові стани електрона у певний спосіб розподіляються шкалою енергії. Для того, щоб описати цей розподіл, використовують поняття густини станів. Густина станів — це кількість дозволених квантових станів вільного електрона, що припадають на одиничний інтервал енергії в околі будь-якого її значення E у системі одиничних розмірів. Оскільки електрони підпорядковуються принципу Паулі — один квантовий стани — один електрон, — то густина станів визначає ту максимальну кількість електронів, яка може розміститися в означеному одиничному інтервалі їхніх енергій в околі довільного енергетичного рівня E .

Як ми вже згадували, дискретність квазіімпульсу $\hbar k$, спричинена обмеженістю розмірів L системи, становить $\Delta k = \pi/L$. ВІДПОВІДНО величина дискретності хвильового числа k , тобто інтервал його заборонених для електрона значень між двома сусідніми дозволеними, дорівнює $\Delta k = \pi/L$. Якщо зобразити схематично набір дозволених значень k , — $0, \pm\pi/L, \pm2\pi/L, \dots$ Хвильового числа вільного електрона на координатній осі, то отримаємо картину, подібну до тієї, яка показана на рис. 3.1.

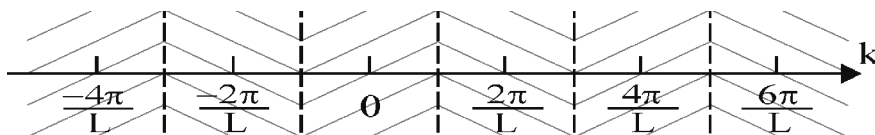


Рис. 3.1. Квантування хвильового числа k у напрямку обмеження розмірів системи величиною L . Заштриховані смужки — інтервали заборонених значень k , які умовно можна вважати такими, що відповідають одному його дозволеному значенню, тобто одному квантовому стану електрона

С всі підстави вважати, що будь-якому квантовому стану вільного електрона, який характеризується тим чи іншим дозволеним значенням k , належить половина із забороненого інтервалу його значень, що лежить праворуч і ліворуч від дозвільної величини. Скінченний, ненульовий інтервал значень k , який припадає на один квантовий стани вільного електрона, приводить до того, що кількість таких станів, які припадають на одиничний інтервал енергій у системі обмежених розмірів, теж буде скінченною.

Зрозуміло, що частка k -простору, яка припадає на один квантовий стан вільного електрона, залежатиме від вимірності системи. Якщо система є одновимірною, то на один квантовий стан електрона в k -просторі такої системи протяжністю L припадає інтервал значень k , що дорівнює $(2/L)^1$, а за одиничних розмірів системи $-(2)^1$.

Якщо ми візьмемо двовимірну систему розмірів $T \times L$, коли g може незалежно змінюватися у двох взаємно перпендикулярних напрямках, то інтервал m^2/L припадатиме на один квантовий стан у кожному з цих напрямків. У результаті на один квантовий стан такої двовимірної системи припадає вже площа S_1 двовимірного k -простору розмірів $2\pi/L \times 2\pi/L$, тобто $S_1 = (2\pi/L)^2$ (рис. 3.2, а). Для системи одиничних розмірів ця площа становитиме $(2)^2$.

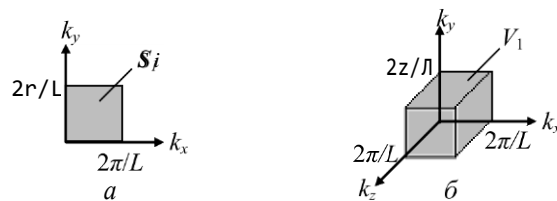


Рис. 3.2. Ілюстрація до розрахунку частки k простору, яка припадає на один квантовий стан електрона у двовимірній (а) і тривимірній (б) системах

Для тривимірної системи на один квантовий стан електрона припадає, відповідно, вже об'єм k -простору, що дорівнює $2\pi/L \times 2\pi/L \times 2\pi/L$ (рис. 3.2, б), тобто $V_1 = (2\pi/L)^3$, а для системи одиничних розмірів $-(2)^3$.

Як бачимо, частка k -простору, яка припадає на один квантовий стан електрона в системі, залежить від її вимірності і розмірів. За одиничних розмірів системи вона становить 2^d , піднесене до степеня, який збігається з порядком вимірності системи. Якщо узагальнити цей результат на випадок довільного d -вимірного простору, то одному квантовому стану вільного електрона у d -вимірній системі одиничних розмірів відповідатиме об'єм k -простору величиною $(2)^d$.

3.2. АЛГОРИТМ РОЗРАХУНКУ ГУСТИНИ СТАНІВ ВІЛЬНИХ ЕЛЕКТРОНІВ

Знаючи об'єм k -простору, який припадає на один квантовий стан вільного електрона у системі довільної вимірності, неважко розрахувати як густину станів вільних електронів, так і її енергетичну залежність. Для того, щоб це зробити, тобто щоб знайти кількість станів, які припадають на одиничний інтервал енергій в околі енергії E , потрібно:

- знайти “об'єм” k -простору, який лежить між “поверхнями” постійних енергій E і $E+dE$,
- поділити цей об'єм на об'єм k -простору, що припадає на один квантовий стан;
- врахувати двократне виродження за спіном;
- звести одержаний результат до одиничного інтервалу енергії, тобто поділити його на величину приросту енергії dE .

Зрозуміло, що зазначений “об'єм” буде власне об'ємом у традиційному розумінні цього слова тільки для 3D систем. Для 2D систем він насправді буде площею плоскої ділянки k, Ok , що лежить між лініями постійної енергії E і $E+dE$, а для 1D систем — протяжністю лінійної ділянки осі Ok , що лежить між значеннями k , які відповідають енергіям E і $E+dE$. Потрібно також пам'ятати, що якщо об'єм k -простору, який припадає на один квантовий стан електрона у будь-якій системі, визначається тільки і виключно її вимірністю і розмірами, то розподіл цих станів шкалою енергії, їхня густина принципово будуть визначатися ще і законом дисперсії носіїв заряду $E(k)$. Останнє є наслідком того, що густина станів нормується на одиничний інтервал енергії, а який інтервал значень хвильових чисел відповідатиме одиничному інтервалу енергії вільних електронів, якраз і визначається аналітичною залежністю $E(k)$.

Найпростішим законом дисперсії, який задовільно описує поведінку електронів і дірок у великій кількості різних кристалічних структур, є параболічний ізотропний закон дисперсії:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (3.1)$$

де $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$, k_x, k_y, k_z — компоненти вектора k . Для 3D, 2D і 1D систем, відповідно.

Важливим також є випадок безщілинних напівпровідників, або, що те саме, — напівметалів, до яких належать речовини, в яких

заборонена зона виявляється такою, що дорівнює нулю. Це відбувається або внаслідок випадкового виродження зони провідності і валентної зони, або внаслідок особливостей симетрії кристалічної ґратки. Останнє, зокрема, стосується графіту, який є особливо цікавим для нас з огляду на те, що він є “базовим” матеріалом для створення такого важливого класу наноструктур, як графен, фулерени і нанотрубки, про які детально йтиметься у Частині III.

Для безщілинних напівпровідників в околі точки виродження валентної зони і зони провідності залежність енергії вільних електронів і дірок від хвильового числа k є лінійною і деякою мірою подібно до (3.1) може бути записана як

$$E(k) \approx \hbar k \quad (3.2)$$

Зважаючи на сказане, розглянемо окремо квадратичний і лінійний закони дисперсії, а в межах кожного з них — системи різної вимірності, від трьох до одного.

3.3. ЛІНІЙНИЙ ЗАКОН ДИСПЕРСІЇ І КВАДРАТИЧНИЙ ЗАКОН ДИСПЕРСІЇ

Розгляд питання щодо конкретних виразів для густини станів вільних електронів розпочнемо з найпоширеніших у природі 3D систем.

Якщо зв'язок між E і k задається дисперсійним співвідношенням (3.1), то фіксованому значенню енергії електрона E в k -просторі буде відповідати поверхня з постійним за модулем радіус-вектором k . Такою поверхнею є сфера. Щоб визначити об'єм k -простору V_k , який лежить між двома ізоенергетичними поверхнями E і $E+dE$, найпростіше знайти площу сфери $S(k, E)$, що відповідає в k -просторі енергії E , і помножити її на приріст хвильового числа dk , який відповідає приросту енергії на величину dE . Зазначену процедуру наочно ілюструє рис. 3.3.

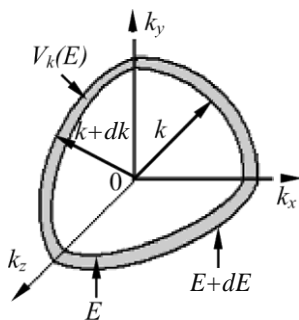


Рис. 3.3. Ілюстрація оболонки в тривимірному k -просторі, що лежить між поверхнями постійної енергії E і $E+dE$

Оскільки

$$S(k, E) = 4\pi k^2, \quad (3.3)$$

а

$$V_k = S(k, E) dk, \quad (3.4)$$

то згідно з Законом дисперсії (3.1)

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m}, \quad (3.5)$$

а

$$dk = \frac{m}{\hbar^2 k} dE, \quad (3.6)$$

тоді

$$V_k = 4\pi k^2 \frac{m}{\hbar^2 k} dE = \frac{4\pi m}{\hbar^2} k dE \quad (3.7)$$

Оскільки

$$k = \sqrt{2mE}, \quad (3.8)$$

то

$$V_k = \frac{4\pi m}{\hbar^2} \sqrt{2mE} dE. \quad (3.9)$$

Кількість станів в енергетичному інтервалі dE на рівні E у системі розмірів L визначається як густина станів $g(E)$, помножена на величину енергетичного інтервалу dE . Отже,

$$g_L(E) dE = \frac{V_k}{V_1} \cdot 2 = L^3 \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} dE. \quad (3.10)$$

Двійка в останньому співвідношенні враховує двократне виродження квантових станів електрона за спіном. Скоротивши праву і ліву частини на dE , одержуємо

$$p(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}. \quad (3.11)$$

Для системи одиничних розмірів ($L=1$)

$$p(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}. \quad (3.12)$$

Густина станів в 3D системах визначає об'ємну концентрацію носіїв заряду, а її розмірність — $eB \cdot cm^{-3}$.

Зі співвідношення (3.12) випливає, що у тривимірних системах густина станів вільних електронів є степеневою функцією ефективної маси носіїв заряду та їхньої енергії і зростає зі збільшенням останніх за законом $p \sim m^{3/2} E^{1/2}$. Графічно енергетична залежність густини станів вільних тривимірних електронів має вигляд, показаний на рис. 3.4.

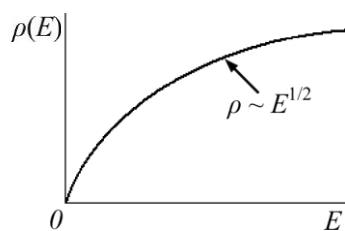


Рис. 3.4. Енергетична залежність густини станів вільних електронів у тривимірних системах з параболічним законом дисперсії

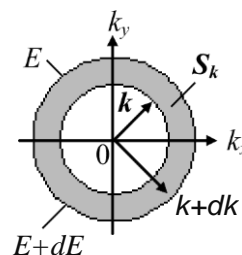


Рис. 3.5. Ілюстрація розрахунку кількості квантових станів двовимірних систем у смужці k -простору шириною dk

Те, що густина станів 3D електронів зростає з енергією, є наслідком тривимірності системи, а те, що вона зростає за законом $E^{1/2}$, є наслідком вибраного нами параболічного наближення для закону дисперсії. Для інших законів дисперсії закон зростання E буде іншим.

У співвідношенні (3.12) за початок відліку енергії вільного електрона прийнято її нульове значення. Загалом, якщо енергія

відраховується від якогось довільного рівня, наприклад, від дна зони провідності E_e . формула (3.12) набуває вигляду:

$$p(\epsilon) = \frac{(23)^{3/2}}{23^2 0^3} E - E \quad (3.13)$$

Розглянемо тепер двовимірну систему. У 2D системі вільний рух електрона можливий тільки у площині. Для того, щоб розрахувати густину станів для двовимірного електрона, аналогічно до попереднього випадку потрібно знайти площу k -простору S_k між двома колами радіуса k і $k+dk$ (рис. 3.5) і поділити її на площу, що припадає на один квантовий стан s .

Якщо довжину кола радіуса k позначити через $2\pi k$, то

$$S_k - 2\pi k dk = 2\pi k dk = 2\pi k \frac{m}{\hbar^2} dE = \frac{2\pi m}{\hbar^2} dE. \quad (3.14)$$

Тоді для системи розмірів $L \times L$

$$p(E) dE = \frac{S_k}{2\pi^2} = \frac{2\pi m}{\hbar^2 (2\pi)^2} 2L^2 d\epsilon = \frac{m}{\pi \hbar^2} L^2 d\epsilon. \quad (3.15)$$

і відповідно

$$p_L(E) = L^2 \frac{m}{\pi \hbar^2}, \quad (3.16)$$

Переходячи до системи одиничних розмірів, знаходимо густину станів

$$p(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2}, \quad (3.17)$$

Густина станів в 2D системах визначає поверхневу концентрацію носіїв заряду. Її розмірність — $eV^{-1}cm^{-2}$.

З (3.17) бачимо, що у двовимірних системах з параболічним законом дисперсії густина станів вільних електронів на енергетичному рівні E від величини енергії не залежить і визначається тільки ефективною масою електрона — m - Л.

Співвідношення (3.17) визначає, а рис. 3.6 ілюструє густину станів однієї окремо взятої параболічної енергетичної 2D зони. Для двовимірних систем це відповідає тій ситуації, коли енергія носіїв заряду змінюється в інтервалі від енергії основного до енергії першого збудженого рівнів, тобто від E_0 до E_1 (рис. 1.8).

Коли енергія носія перевищує рівень E_1 , сумарну густину станів вільних електронів починають формувати основна і перша збуджена $2D$ зони. Відповідно за енергії E_1 густина станів зростає стрибком на величину 2 . Так буде щораз, коли енергія носія перетинатиме дно наступної збудженої $2D$ зони. Зважаючи на це, можемо узагальнити (3.17) на випадок будь-якої енергії E і відповідної їй кількості l задіяних у формуванні густини станів підзон:

$$p(E) = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^l m_i O(E - E_i), \quad (3.18)$$

де

$$O(E - E_i) = \begin{cases} 1, & E > E_i \\ 0, & E < E_i \end{cases} \quad (3.19)$$

єдинична функція Хевісайда, а m_i — ефективна маса $2D$ електронів в i -й енергетичній підзоні. У результаті енергетична залежність сумарної густини станів набуває східчастого вигляду (рис. 3.7).

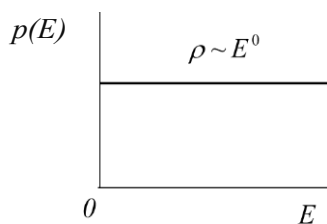


Рис. 3.6. Енергетична залежність густини станів вільних електронів у $2D$ системах з параболічним законом дисперсії

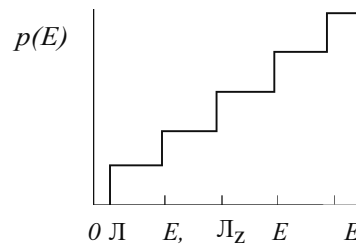


Рис. 3.7. Енергетична залежність густини станів вільних електронів у двовимірних системах з урахуванням великої кількості енергетичних $2D$ зон

Тут необхідно зробити два важливі застереження щодо висоти сходинок та їхньої кількості. Відповідно до співвідношення (3.18) висота кожної наступної сходинки в енергетичній залежності густини станів $2D$ систем визначається ефективною масою вільних носіїв заряду в черговій енергетичній підзоні, а ефективні маси в різних підзонах загалом теж будуть різними. Відповідно до співвідношення (1.39) кількість таких сходинок у певному заданому інтервалі енергій E буде визначатися шириною потенціальної ями. Тому лише для $2D$ системи скінченної товщини a енергетична залежність густини станів буде східчастою. У граничному випадку нескінченно вузької потенціальної ями ($a \rightarrow 0$) густина квантових станів вільних $2D$

електронів с постійною величиною в усьому енергетичному інтервалі.

Розглянемо тепер одновимірний кристал, коли вільний рух електрона можливий тільки вздовж одного напрямку, наприклад ОХ. Тоді $r^2 = \hbar^2 / 2m$, а лінійний інтервал k -простору $dk = 2\pi / L$, який відповідає інтервалу енергії від E до $E+dE$, становить

$$dk = 2\pi / L. \quad (3.20)$$

Тому

$$\rho_L(E)dE = \frac{L}{2\pi} \frac{2\pi}{L} dk = L \frac{2\pi}{L} dk = L \frac{(2m)^{1/2}}{\hbar} E^{1/2} dE, \quad (3.21)$$

а отже

$$\rho_L(E) = L \frac{(2m)^{1/2}}{\hbar} E^{1/2} \quad (3.22)$$

У результаті для одновимірної системи одиничних розмірів з параболічним законом дисперсії для вільних електронів отримуюмо

$$p(E) = \frac{(2m)^{1/2}}{\hbar} E^{1/2} \quad (3.23)$$

Розмірність густини станів в $1D$ системах, де вона визначає лінійну концентрацію носіїв заряду, $eB \cdot \text{см}^{-1}$.

Загалом, коли відлік енергії ведеться не від нуля, а від деякого значення енергії E_0

$$p(E) = \frac{(2m)^{1/2}}{\hbar} (E - E_0)^{1/2}. \quad (3.24)$$

Зі співвідношень (3.23) і (3.24) випливає, що в одновимірних системах чим вища енергія рівня, тим менша густина станів вільних електронів на цьому рівні. Якщо закон дисперсії носіїв заряду для напрямку вільного руху параболічний, то густина станів зменшується з енергією за законом кореневої параболі $p \propto E^{1/2}$ (рис. 3.8) і зростає зі збільшенням ефективної маси носіїв заряду за законом $p \propto m^{1/2}$, тобто $p(E) \propto m^{1/2} E^{1/2}$.

Співвідношення (3.24) справедливе для однієї окремо взятої енергетичної $1D$ зони. Коли енергія носіїв заряду буде зростати, то за її значень E_1, E_2, E_3 тощо, що відповідають дну кожної наступної одновимірної зони енергетичного спектра квантової нитки, останні почнуть давати свій внесок у сумарну густина станів вільних $1D$

електронів. Оскільки при $E - E_n \rightarrow 0$ $p(E) \rightarrow \infty$ це приводить до появи стрибків на залежності $p(E)$, в результаті чого вона матиме специфічний осцилюючий вигляд. Аналітично, з урахуванням внеску всіх зон, сумарна густина станів може бути записана як

$$p(E) = \frac{1}{\pi \hbar} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(2i+1)^{1/2}}{(E - E_i)^{1/2}} \quad (3.25)$$

Графічно залежність (3.25) показана на рис. 3.9. Вона має особливості — перетворюється на нескінченність за енергій, що відповідають енергіям квантових рівнів у квантовій нитці.

Як і для 2D систем, справедливими залишаються зауваження щодо “кількості й якості” сумарної залежності $p(E)$ — у цьому випадку щодо кількості спадних ділянок енергетичної залежності густини станів (через товщину і ширину 2D потенціальних ям) і до їхньої крутизни (через ефективну масу 1D електронів у різних одновимірних енергетичних мінізонах).

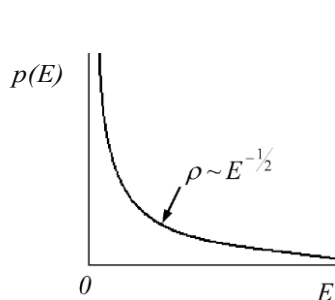


Рис. 3.8. Енергетична залежність густини станів вільних електронів в одновимірній підзоні з параболічним законом дисперсії

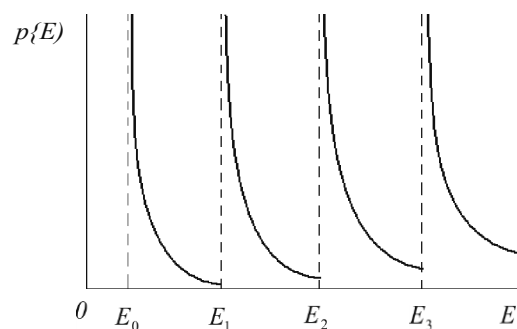


Рис. 3.9. Енергетична залежність густини станів вільних електронів у одновимірних системах з урахуванням великої кількості енергетичних 1D зон

3.4. ГУСТИНА СТАНІВ І ЛІНІЙНИЙ ЗАКОН ДИСПЕРСІЇ

Процедура розрахунку густини станів вільних електронів і її енергетичної залежності для лінійного закону дисперсії нічим не відрізняється від аналогічної процедури для параболічного закону дисперсії. Якщо зв'язок між E і k задасться дисперсійним співвідношенням (3.2), то, як і раніше, фіксованому значенню енергії

електрона E у тривимірному k -просторі буде відповідати сфера, у двовимірному просторі — коло, а в одновимірному — дві фіксовані точки на осі Ok . Звичайно, для фіксованого значення E радіус сфери чи кола, а також відстань зазначених точок від початку відліку значень хвильових векторів будуть іншими, ніж за параболічного закону дисперсії, як й іншими будуть товщини прошарків k -простору, що лежать між довільними двома “поверхнями” постійної енергії.

Для закону дисперсії (3.2)

$$dk = \frac{\alpha}{\hbar} dE \quad (3.26)$$

Відповідно для $3D$ електронів об’єм k -простору, що лежить між двома поверхнями постійної енергії E і $E+dE$, буде

$$V_k = \frac{4\pi}{\hbar^3} E^2 dE, \quad (3.27)$$

а відтак густина станів

$$p(E) = \frac{\alpha^3 E^2}{\pi^2 \hbar^3}. \quad (3.28)$$

Графічно залежність густини станів вільних $3D$ електронів з лінійним законом дисперсії показана на рис. 3.10.

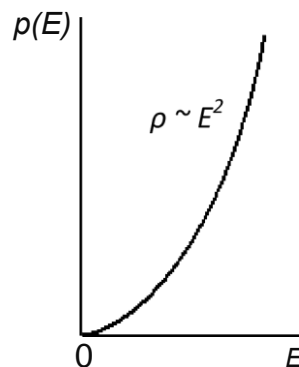


Рис. 3.10. Енергетична залежність густини станів вільних електронів у тривимірних системах з лінійним законом дисперсії.

Якщо порівняти співвідношення (3.28) і (3.12), то побачимо, що перехід від параболічного до лінійного закону дисперсії істотно посилив енергетичну залежність густини станів вільних електронів — від залежності $\propto E^{1/2}$ до залежності $\propto E^2$. Такому математичному результату можна дати цілком логічне фізичне пояснення.

Закон дисперсії (3.1) характеризується постійною, не залежною ні від енергії, ні від хвильового числа k вільних носіїв заряду ефективною масою m . Ефективну масу носіїв, що описуються законом дисперсії (3.2), можна встановити з урахуванням типового її визначення для непараболічних законів дисперсії через першу похідну від енергії вільних носіїв за хвильовим числом

$$m = \hbar^2 k \frac{dE}{dk} \quad (3.29)$$

Підставляючи (3.2) у (3.29), отримаємо

$$m = \hbar \alpha k. \quad (3.30)$$

Як бачимо, масою типову для безщільного напівпровідника нульову ефективну масу носіїв у точці екстремуму зони дозволених енергій $k = 0$, а також типову для матеріалів з непараболічним законом дисперсії ситуацію – залежність ефективної маси носіїв заряду від їхнього хвильового вектора. Маса не є параметром закону дисперсії, а є змінною величиною, яка у цьому випадку лінійно збільшується зі зростанням хвильового числа вільного носія заряду. Якщо тепер врахувати, що за параболічного закону дисперсії густина станів тривимірних електронів зростає не тільки зі зростанням енергії за законом $\propto E^{1/2}$, а й зі збільшенням їхньої ефективної маси за законом $\propto m^{3/2}$, і підставити $m \propto E$, то й отримусмо залежність $E^{3/2}$, характерну для лінійного закону дисперсії.

Для 2D електронів, що описуються законом дисперсії (3.2), площа k -простору, що лежить між колами постійної енергії E і $E+dE$, становитиме

$$S_k = \frac{2\pi}{\hbar^2} E dE, \quad (3.31)$$

що дає такий вираз для густини станів:

$$p(E) = \frac{a^2 E}{\hbar^2}. \quad (3.32)$$

Отже, густина станів 2D електронів з лінійним законом дисперсії лінійно зростає у разі збільшення їхньої енергії E . Схематично ця залежність показана на рис. 3.11.

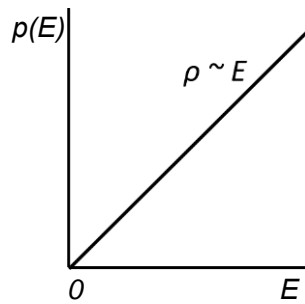


Рис. 3.11. Енергетична залежність густини станів вільних 2D електронів з лінійним законом дисперсії

Лінійне наближення (3.2) для закону дисперсії справедливе тільки в околі точки виродження C і V зон. За значного зростання хвильового числа k лінійний закон дисперсії буде переходити в дисперсійну залежність, близьку до параболічної. Тому зі зростанням k залежність типу (3.32) перетворюватиметься на залежність типу (3.17). З іншого боку, виродженими в точці $k = 0$ можуть бути тільки найнижча двовимірна C -зона і найвища двовимірна V -зона. Збуджені двовимірні зони у першому наближенні будуть параболічними, тому для них густина станів буде задаватися отриманим раніше співвідношенням (3.17). Це означає, що внески у сумарну густину станів від збуджених зон будуть незалежними від енергії. У результаті сумарна залежність густини станів 2D електронів з урахуванням великої кількості двовимірних зон матиме вигляд, показаний на рис. 3.12.

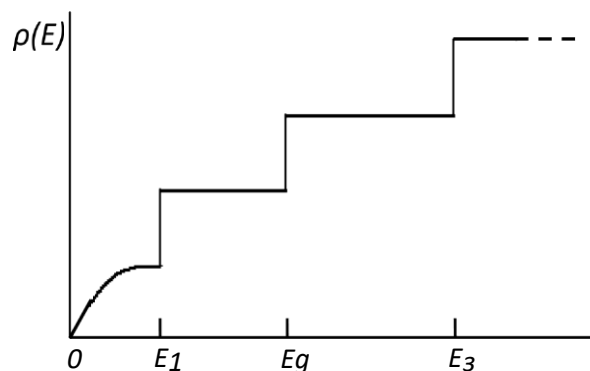


Рис. 3.12. Енергетична залежність густини станів вільних електронів у двовимірних системах з урахуванням виродження C і V зони і великої кількості енергетичних 2D зон

У разі $1D$ електронів, що описуються законом дисперсії (3.2), величина

$$I_k = \frac{2e\tau}{\hbar} dE \quad (3.33)$$

тому густина станів

$$p(E) = \frac{2\pi}{\pi\hbar} \quad (3.34)$$

Отже, густина станів вільних одновимірних електронів з лінійним законом дисперсії не залежить від енергії і графічно має вигляд, показаний на рис. 3.13.

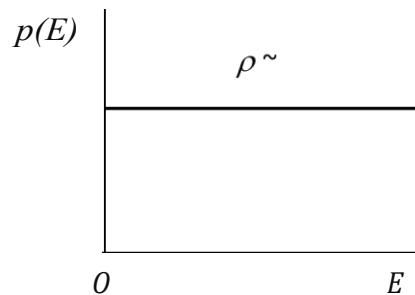


Рис. 3.13. Енергетична залежність густини станів вільних $1D$ електронів з лінійним законом дисперсії

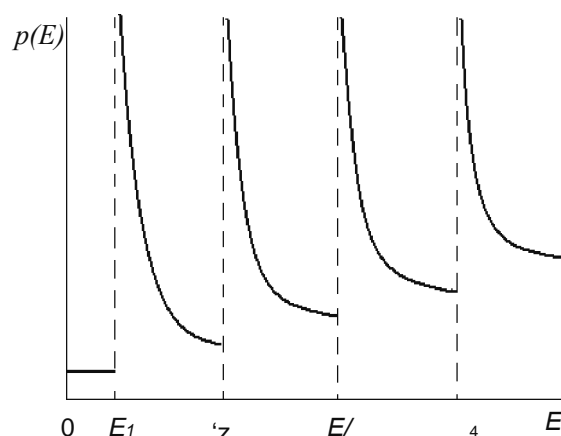


Рис. 3.14. Енергетична залежність густини станів вільних електронів у одновимірних системах з урахуванням виродження S і V зони та великої кількості енергетичних $1D$ зон і за припущення лінійності закону дисперсії в усьому інтервалі енергій від 0 до E_1

З урахуванням вищесказаного щодо зміни характеру закону дисперсії вільних носіїв заряду у разі значного зміщення з точки виродження C і V зон та існування великої кількості збуджених $1D$ зон з квадратичним законом дисперсії енергетична залежність сумарної густини станів $1D$ системи матиме вигляд, схематично зображений на рис. 3.14.

З наведених міркувань випливає, що, розраховуючи енергетичну залежність густини станів за лінійного закону дисперсії, необхідно брати до уваги, для яких низьковимірних підзон енергії він може реально реалізуватися. Насправді в реальних ситуаціях ми, вочевидь, маємо поєднання близьких до лінійного і параболічного законів дисперсії у різних енергетичних підзонах і різних енергетичних інтервалах і це необхідно мати на увазі, застосовуючи отримані результати для аналізу конкретних систем і структур.

3.5. ДЕЯКІ УЗАГАЛЬНЕННЯ І ОО СИСТЕМИ

Вище ми отримали вирази для густини станів вільних електронів для систем різної вимірності — $3D$, $2D$ і $1D$ — за різних законів дисперсії: параболічного і лінійного. Як ми переконалися, і те, й інше істотно впливає на енергетичну залежність густини станів.

Зважаючи на одержані співвідношення, неважко помітити таке. Якщо закон дисперсії вільних носіїв заряду має степеневий характер типу $E \propto k^n$, то енергетична залежність густини станів може бути узагальнена єдиною для усіх степеневих залежностей через характеристику вимірності системи (D — 3, 2 або 1), ступінь залежності енергії носія заряду E від його хвильового числа k ($n=2$ або 1) і характеристичний параметр закону дисперсії D , який матиме смисл ефективної маси носіїв заряду m для параболічного закону дисперсії (3.1) і смисл параметра α для лінійного закону дисперсії (3.2):

$$p(E) \propto \frac{D}{n} \frac{D}{E} \frac{1}{n} \quad (3.35)$$

Зі співвідношення (3.35) наочно бачимо, що збільшення вимірності системи D посилює енергетичну залежність густини станів вільних електронів, а посилення залежності енергії носіїв заряду від хвильового числа (збільшення показника степеня n) її послаблює.

Густина станів вільних носіїв заряду — електронів і дірок — визначає багато різних параметрів кристалічних структур і, насамперед, концентрацію носіїв N :

$$N = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} p(E) f(E) dE, \quad (3.36)$$

де $f(E)$ — функція розподілу носіїв заряду за енергіями, а інтегрування ведеться у межах зони дозволених для вільного носія заряду енергій від E_{\min} до E_{\max} . Зазвичай E_{\min} суміщають з краєм відповідної зони — дном зони провідності для розрахунку концентрації електронів або вершиною валентної зони для розрахунку концентрації дірок. Тоді у формулі (3.36) $E_{\min} = 0$. Для спрощення й уніфікації розрахунків другу межу інтегрування в (3.36) заміняють на безмежність; $E_{\max} = \infty$. Така заміна не вносить помилки у розрахунок концентрації у зв'язку з тим, що ще задовго до того, як енергія вільного носія досягає значення E_{\max} , функція розподілу $f(E)$ практично перетворюється на нуль, а отже область високих енергій не дає вкладу у числове значення інтегралу (3.36).

Тепер розглянемо питання про густину станів електронів у нульвимірних системах. Зрозуміло, що ті підходи, які ми використовували для розрахунку густини станів вільних носіїв заряду для 3D, 2D і 1D, для 0D систем є непридатними — про вільні електрони у таких системах не йдеться, оскільки вільний рух у 0D системах неможливий. Проте, продовжуючи логічний ряд зниження вимірності системи D , говорять про густину станів електронів й у 0D системах. Про що ж йдеться у такому разі?

Коли говорять про густину станів електронів у нульвимірних системах, йдеться про можливу кількість станів для електрона на тому чи іншому квантовому енергетичному рівні у системі квантової точки чи масиву квантових точок. Можлива кількість квантових станів електрона на будь-якому енергетичному рівні з урахуванням спіну електрона і згідно з принципом Паулі дорівнює двом. Важливо тільки, доступний чи ні в конкретній структурі такий енергетичний рівень для електрона. Якщо такою конкретною структурою є квантова точка, енергетичний спектр якої повністю квантований, то густина станів 0D електронів $p(E)$ дорівнює нулю у проміжках енергій між дискретними рівнями енергетичного спектра квантової точки і

стрибком зростає на два кожен раз, коли енергія зрівнюється з наступним квантовим рівнем. У симетричних квантових точках квантові рівні енергії електронів можуть бути виродженими, тобто одному й тому самому значенню енергії можуть відповідати декілька різних хвильових функцій електрона. Тоді величина стрибка $p(E)$ дорівнюватиме не двом, а подвосній кратності виродження квантового рівня.

Для математичного запису густини станів $p(E)$ у разі 0D систем використовують дельта-функцію Дірака $\delta(x)$. За визначенням вона дорівнює нулю, коли $x \neq 0$, а при $x = 0$ перетворюється на безмежність так, що $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$ за будь-якого інтервалу інтегрування, який захоплює точку $x = 0$. Без урахування можливого виродження енергетичних рівнів, спричиненого симетрією квантової точки,

$$p(E) = 2 \sum_{i=0}^n \delta(E - E_i) \quad (3.37)$$

Залежність $p(E)$, що задається співвідношенням (3.37), є набором дискретних нескінченно вузьких і нескінченно високих піків за значень енергій $E = E_i$. Така картина є ідеалізованою. Насправді дискретні енергетичні рівні енергії електронів у реальних квантових точках розмиваються різними фізичними чинниками. Внаслідок цього піки густини станів (3.37) в 0D системах набувають скінченної ширини і висоти, але залишаються d-подібними, такими, що площа під кривою піка дорівнює максимальній кількості електронів, які можуть розміститися на відповідному розширеному енергетичному рівні. Графічно залежність $p(E)$ для нульвимірних електронів показана на рис. 3.15.

Все сказане стосується окремо взятої квантової точки. Якщо ж ми маємо масив квантових точок, що не взаємодіють, то густина квантових станів електронів для них у перерахунку на одиничний інтервал простору (об'єму, площі чи довжини), в якому сформовано цей масив, підсумовуватиметься по всіх точках, які містяться у цьому одиничному просторовому інтервалі.

На закінчення для більшої наочності зведемо воедино основні отримані результати щодо густини квантових станів електронів у системах різної вимірності (рис. 3.15).

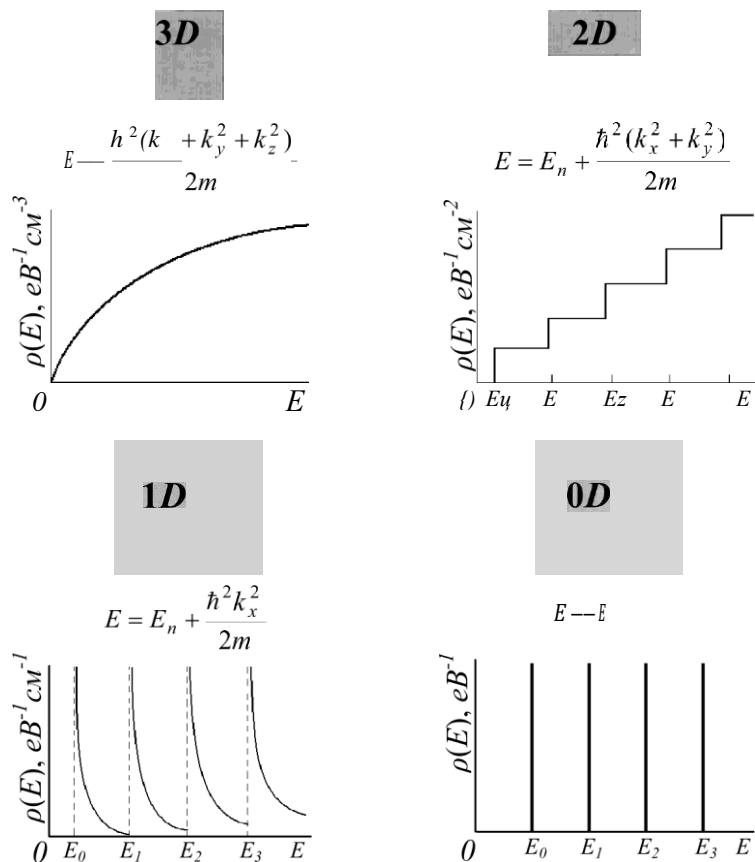


Рис. 3.15. Схематична ілюстрація змін енергетичної залежності густини станів електронів, викликаних зміною вимірності системи від об'ємної 3D через плоску 2D, лінійну 1D до точкової 0D. За наявності компонент вільного руху електронів закон дисперсії для них вважається параболічним

Контрольні запитання і завдання

1. Чим визначається квантовий стан вільного електрона?
2. Чим і як визначається об'єм k-простору, який припадає на один квантовий стан вільного електрона?
3. Дайте визначення густини станів вільного електрона.
4. Яку розмірність має густину станів вільного електрона у системах різної вимірності?

5. Сформулюйте й обґрунтуйте алгоритм розрахунку енергетичної залежності густини станів вільних електронів.
6. Охарактеризуйте закономірності модифікації енергетичної залежності густини станів вільних носіїв заряду у разі зміни вимірності структури у системах з фіксованим законом дисперсії.
7. Охарактеризуйте закономірності модифікації енергетичної залежності густини станів вільних носіїв заряду у разі зміни дисперсійних співвідношень у системах фіксованої вимірності.
8. Покажіть залежність густини станів вільного електрона від його ефективної маси і обґрунтуйте фізичні засади і причини такої залежності.
9. Запишіть і порівняйте вирази енергетичної залежності густини станів вільних $3D$, $2D$ і $1D$ електронів для систем з параболічним і лінійним законами дисперсії.
10. Поясніть специфіку формування повної густини станів систем з вільними $2D$ електронами з урахуванням великої кількості їхніх двовимірних енергетичних зон.
11. Поясніть специфіку формування повної густини станів систем з вільними $1D$ електронами з урахуванням великої кількості їхніх одновимірних енергетичних зон.
12. Поясніть, що таке густина станів для $0D$ електронів і запишіть її аналітичний вираз.
13. Зобразіть графічно залежність густини станів вільного електрона від енергії для систем різної вимірності з різними законами дисперсії з урахуванням великої кількості енергетичних зон розмірного квантування.
14. Знайдіть повну кількість квантових станів вільного тривимірного електрона у кристалі одиничного об'єму в енергетичній смузі шириною $0,1$ еВ над: (а) екстремумом зони провідності; (б) рівнем енергії $0,1$ еВ. Знайдіть відношення цих чисел. Ефективна маса електрона $m = 0,1 m_0$. Закон дисперсії – параболічний.
15. Знайдіть повну кількість квантових станів вільного двовимірного електрона в квантовому шарі одиничної площі в енергетичній смузі шириною $0,1$ еВ над: (а) екстремумом зони провідності; (б) рівнем енергії $0,1$ еВ. Знайдіть відношення цих чисел. Ефективна маса електрона $m = 0,1 m_0$. Закон дисперсії – параболічний.
16. Знайдіть повну кількість квантових станів вільного одновимірного електрона в квантовій нитці одиничної довжини в

енергетичній смузі шириною 0,1 еВ над: (а) екстремумом зони провідності; (б) рівнем енергії 0,1 еВ. Знайдіть відношення цих чисел. Ефективна маса електрона $m = 0,1 m_0$. Закон дисперсії – параболічний.

17. Перші три піки на залежності густини станів вільних електронів одновимірної системи від енергії $\rho(E)$ спостерігаються за енергій $E_0 = 0$ та $E_1 = 0,1$ еВ, $E_2 = 0,26$ еВ. Знайдіть відношення густини станів при наближенні зліва до енергії E_1 до густини станів при аналогічному наближенні до енергії E_2 .

18. Порівняйте концентрацію 2D електронів при 0 К у квантових шарах товщиною 4, 10 і 20 ім, якщо енергія Фермі в усіх випадках дорівнює 0,1 еВ. Ефективна маса електронів $0,5 m_0$. Результат поясніть.

19. Побудуйте і поясніть криву залежності концентрації 2D електронів у квантовому шарі товщиною 5 ім від енергії Фермі в інтервалі від 0 до 0,3 еВ при 0 К. Ефективна маса електронів $0,5 m_0$.

20. Виконайте завдання 15 і 16 для квантових ниток, вважаючи їхні товщину і ширину однаковою.

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР ЕЛЕКТРОНІВ У СИЛЬНОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ. РІВНІ ЛАНДАУ

Специфічне обмеження вільного руху заряджених частинок виникає, якщо на систему носіїв заряду накладають сильне магнітне поле. Такі обмеження спричиняють істотну трансформацію як енергетичного спектра носіїв, так і енергетичного розподілу їхньої густини станів. Розглянемо ці питання детальніше.

4.1. ТРИВИМІРНІ СИСТЕМИ

На електрон, що переміщається зі швидкістю v у магнітному полі з індукцією B , діє сила Лоренца $F = e\hbar c B \beta$, спрямована перпендикулярно як до напрямку вектора швидкості електрона, так і до напрямку вектора індукції магнітного поля. Внаслідок цього в магнітному полі електрон рухається по спіралі вздовж магнітних силових ліній. Рух електрона по спіралі можна розкласти на дві складові: поступальний рух з постійною (якщо електрон не прискорюється електричним полем) швидкістю v , вздовж напрямку магнітного поля $(0,0,v_z)$ й обертальний рух у площині XOY з так званою циклотронною частотою

$$\omega_c = eB\hbar c / m c^2. \quad (4.1)$$

Сформується спіральна орбіта руху електрона в магнітному полі чи ні, залежить від співвідношення між його циклотронним періодом обертання $T_c = 2\pi / \omega_c$ і часом релаксації τ , що визначається процесами розсіювання носія заряду. Якщо $\tau \ll T_c$, то за один період обертання носій заряду встигне багато разів розсіятися, його циклотронна орбіта не сформується й обмеження вільного руху електрона в площині, перпендикулярній до напрямку магнітного

поля, як і вздовж цього напрямку, формуватиметься процесами розсіювання. Це випадок так званих слабких магнітних полів, математичну умову яких можна записати як $\omega_c \ll \nu$.

Якщо ж, навпаки, $\omega_c \gg \nu$, то в часовому проміжку від зіткнення до зіткнення з центрами розсіювання вільний електрон встигне зробити декілька повних обертів по спіралі. Фізично це означає, що тепер природа обмеження вільного руху електрона у напрямках вздовж і поперек магнітного поля стал різною. Вздовж магнітного поля вільний рух електрона, як і раніше, лімітується його розсіюванням, поперек — впливом магнітного поля. Це ситуація так званого класично сильного магнітного поля, умову якого можна записати як тут $\omega_c \gg \nu$.

Циклотронна частота, як видно з наведеного вище співвідношення, не залежить від швидкості руху електрона, тобто всі електрони у класично сильному магнітному полі обертаються з однаковою частотою. Швидкість руху електрона визначатиме радіус його циклотронної орбіти: електрони з великою швидкістю обертаються по орбіті великого радіуса, з малою швидкістю — по орбіті малого радіуса. Якщо ж фіксованою величиною є швидкість руху електрона, а не індукція магнітного поля, то радіус його циклотронної орбіти буде тим меншим, чим сильніше магнітне поле. Звідси випливає, що зі зростанням індукції магнітного поля рух електрона перетворюється з тривимірного на квазіодновимірний з усіма наслідками, які з цього випливають, насамперед — квантуванням енергетичного спектра у напрямку, перпендикулярному до вектора індукції магнітного поля.

Обертання з постійною частотою можна подати як суперпозицію двох гармонійних коливань у взаємно перпендикулярних напрямках, які лежать у площині обертання. Гармонійні коливання, як відомо, відповідають руху частинки в параболічній потенціальній ямі. Зважаючи на це, ми можемо записати енергетичний спектр електрона у класично сильному магнітному полі як спектр квантової частинки у двовимірній параболічній потенціальній ямі, який, без урахування спінового виродження, набуває вигляду

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c. \quad (4.2)$$

Графічно трансформацію енергетичного спектра електрона в сильному магнітному полі можна подати так, як показано на рис. 4.1.

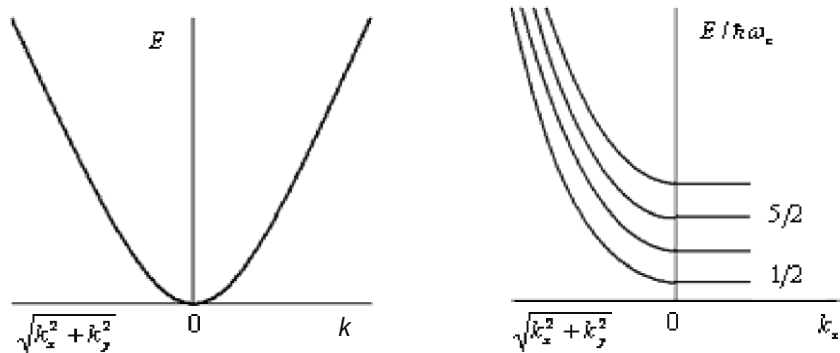


Рис. 4.1. Енергетичний спектр вільного електрона (ліворуч) та електрона у сильному магнітному полі (праворуч)

Як бачимо, ізотропна тривимірна в k -просторі зона дозволених енергій вільного електрона з квазінеперервним розподілом енергетичних станів у класично сильному магнітному полі розпадається на дискретні енергетичні рівні для напрямку, перпендикулярного до магнітного поля. Кожному із цих рівнів, внаслідок наявності вільного руху електрона вздовж напрямку вектора індукції магнітного поля, відповідає одновимірна енергетична підзона з квазінеперервним спектром.

Квантові енергетичні рівні, на які розпадається енергетичний спектр вільних носіїв заряду у сильному магнітному полі, називають рівнями Ландау.

Квантування енергетичного спектра проявляє себе в реальних фізичних властивостях системи тільки тоді, коли енергетична відстань між сусідніми квантовими рівнями перевищує їхнє теплове розмиття, тобто коли виконується умова:

$$\hbar \omega_c \gg k_B T. \quad (4.3)$$

Сильні магнітні поля, що додатково задовольняють умову (4.3), називаються квантово сильними магнітними полями. Саме в квантово сильних магнітних полях вільні електрони реально трансформуються з тривимірних в одновимірні.

Зрозуміло, що магнітне поле не знищує і не породжує дозволених квантових станів електрона, воно тільки трансформує їхній характер. За відсутності магнітного поля квантовий стан вільного електрона задається його хвильовим числом k : $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$. СИЛЬНОМ

магнітному полі, паралельному до осі OZ , він задається набором величин n (порядковий номер квантового енергетичного рівня), s (циклотронна частота), s (проекція спіну на напрям магнітного поля OZ) і k (компонента хвильового числа у напрямку магнітного поля OZ). Співвідношення (4.2) фактично означає, що енергетичні рівні, які відповідають вільному руху електрона у напрямках k_x і k_y , стягуються в сильному магнітному полі в ряд дискретних рівнів. Схематично це можна подати так, як показано на рис. 4.2.

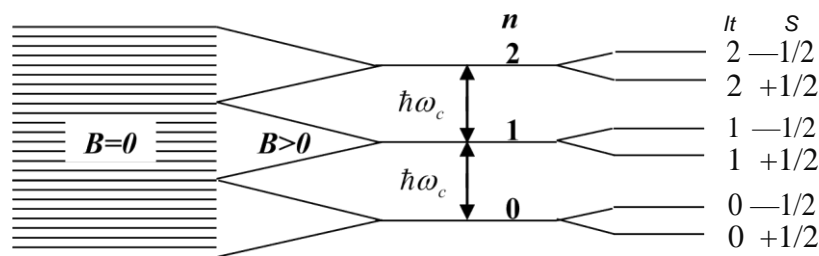


Рис. 4.2. Стягування енергетичних рівнів електрона тривимірного кристала в систему квантових рівнів Ландау і їхнє розщеплення через наявність спіну

Стягування квантових станів 3D електронів, які до накладання на систему магнітного поля розміщалися в енергетичній смузі завширшки Δ , в один рівень Ландау означає, що рівні Ландау є сильно виродженими — кожному із них, тобто кожному значенню енергії ε_n , відповідає велика кількість квантових станів електрона, станів, які без врахування спіну відрізняються значенням проекції хвильового числа електрона на напрям магнітного поля k_z .

Відповідно до зміни характеру руху вільних електронів у квантово сильних магнітних полях від тривимірного до одновимірного трансформуються й енергетична залежність їхньої густини станів від кореневої параболу типу \sqrt{E} - $\propto E^{1/2}$ до оберненої кореневої параболу $\gamma(E) \propto E^{-1/2}$. Крім того, потрібно не забувати, що трансформація відбувається від однієї тривимірної зони провідності до великої кількості одновимірних підзон, енергетична відстань між

якими для заданого матеріалу (заданої ефективної маси носіїв) і їхня загальна кількість визначаються індукцією магнітного поля.

Щоб отримати вираз для залежності густини станів від енергії, необхідне підсумовування за всіма рівнями Ландау. Точний і доволі громіздкий розрахунок показує, що сумарна густина квантових станів електрона в сильному магнітному полі без урахування виродження за спіном набуває вигляду

$$p(E) = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \frac{\hbar\omega_c}{2} \sum_{n=0}^{n_{\max}} [E - (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c]^{1/2}. \quad (4.4)$$

Згідно з останнім співвідношенням в енергетичному інтервалі від 0 до $\hbar\omega_c/2$ густина станів дорівнює нулю, оскільки у цьому проміжку дозволених станів немає (квантова частка ніколи не падає на дно потенціальної ями). В енергетичному інтервалі від $\hbar\omega_c/2$ до $3\hbar\omega_c/2$ густина станів визначається внеском тільки найнижчого, основного рівня Ландау $n = 0$. У проміжку від $3\hbar\omega_c/2$ до $5\hbar\omega_c/2$ густини станів формують основний і перший збуджений рівні Ландау і т. д. У результаті монотонна густина станів типу $y(E) = E^{1/2}$ трансформується в осцилювальну густину станів з різкими стрибками її значень у разі перетину енергетичним рівнем електрона кожного наступного рівня Ландау (рис. 4.3).

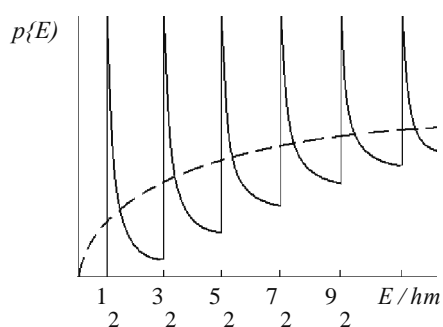


Рис. 4.3. Густина станів вільних електронів у квантово сильному магнітному полі. Штрихова лінія — густина станів за відсутності магнітного поля

Окрім “стягування” енергетичних рівнів вільних тривимірних електронів у квантові рівні Ландау, сильне магнітне поле спричиняє також розщеплення цих рівнів внаслідок наявності в електрона спіну. Електрон в магнітному полі з індукцією B має енергію, яку можна записати як $+1/2 g \hbar \gamma B$, де g — фактор Ланде, а γ — магнетон Бора. З

урахуванням цього енергія електрона в сильному магнітному полі (4.2) повинна бути записана так:

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c - \frac{1}{2} g \mu_B B \quad (4.5)$$

Відповідно до (4.5) кількість квантових рівнів Ландау, які прийнято називати підрівнями Ландау, подвоюється. Подвоюється і кількість доданків у співвідношенні для густини станів (4.4), вираз якої змінюється:

$$p(E) = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \frac{\hbar \omega_c}{2} \sum_{n=0}^{n_{\max}} \left\{ \left[E - \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c - \frac{1}{2} g \mu_B B \right]^{1/2} + \left[E - \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c + \frac{1}{2} g \mu_B B \right]^{1/2} \right\}. \quad (4.6)$$

Звернемо увагу ще на дві важливі обставини. Перша із них полягає в тому, що хоча рух тривимірних електронів у квантово сильному магнітному полі набуває яскраво вираженого одновимірного характеру, розмірність густини станів, що описує особливості цього одновимірного руху і задається співвідношенням (4.4), відповідає розмірності густини станів тривимірних електронів — $eB^{-1} \text{см}^{-1}$ (для одновимірних систем ця розмірність, нагадаємо, є $eB \cdot \text{см}^{-1}$). У граничному випадку нехтовно малих магнітних полів $B \rightarrow 0$ співвідношення (4.4) з точністю до множника 2, який враховує виродження за спіном, переходить у співвідношення (5.13). Іншою важливою обставиною є те, що густина квантових станів тривимірних вільних електронів у квантово сильному магнітному полі за фіксованого значення їхньої енергії й індукції магнітного поля є різною в різних матеріалах — крім зазначених величин і набору універсальних фізичних сталих, вона залежить від ефективної маси носіїв заряду, яка є характеристикою конкретного матеріалу.

4.2. ДВОВИМІРНІ СИСТЕМИ

Характер трансформації енергетичного спектра і густини станів вільних $2D$ електронів у сильному магнітному полі істотно залежить від того, як орієнтоване магнітне поле відносно $2D$ каналу. Якщо поле паралельне до площини каналу, то для вільних електронів залишається $1D$ канал для вільного руху вздовж магнітних силових

ліній. Власне через зберігання компоненти вільного руху, а відтак неперервної компоненти енергетичного спектра цей випадок не становить якогось особливого інтересу.

Принципово іншою є ситуація, коли магнітне поле спрямоване перпендикулярно до площини $2D$ каналу. У цьому напрямку рух $2D$ електронів обмежується границями двовимірної системи незалежно від наявності магнітного поля. Накладання сильного магнітного поля B обмежує рух $2D$ електрона й у площині двовимірного шару і, отже, $2D$ електрон втрачає можливість для вільного руху. Внаслідок цього енергетичний спектр двовимірної системи набуває суто квантового вигляду. Без урахування спінового і долинного виродження його можна записати як

$$E = E_c + (l + 1/2) \hbar \omega_c, \quad (4.7)$$

де E_c – енергія дна зони провідності вихідного напівпровідника; $\hbar m$, — $\hbar eB$, l – відстань між рівнями Ландау з квантовими числами l і $l+1$.

Дискретні енергетичні рівні електронів, як зазначалося вище, описуються з δ -подібним розподілом густини станів. Для $2D$ електронів у сильному магнітному полі їхня густина станів також матиме вигляд розширених δ -функцій з максимумами за енергій, які збігаються з рівнями Ландау. Квантово сильне магнітне поле робить перекриття цих функцій нехтовно малим. Більше того, і що особливо важливо, у квантово сильних магнітних полях, як показує розрахунок, результуюча кількість квантових станів на кожному рівні Ландау системи $2D$ електронів залежить тільки від індукції магнітного поля та універсальних фізичних сталих — заряду електрона і сталої Планка. Ні характеристики конкретної системи, в якій реалізовано двовимірні носії заряду, ні енергія останніх, на відміну від тривимірних систем, не впливають на кількість квантових станів електронів на рівнях Ландау $2D$ систем. Аналітично остання задається співвідношенням

$$p(E) = N = \frac{e}{h} B. \quad (4.8)$$

Схематично енергетичну залежність густини станів двовимірних електронів для квантово сильного магнітного поля, перпендикулярного до площини $2D$ системи, показано на рис. 4.4. Там само схематично для порівняння штриховою лінією показано енергетичний розподіл густини станів вихідних $2D$ електронів за відсутності магнітного поля.

Щоправда, треба пам'ятати, що таке порівняння на одному графіку доволі умовне, оскільки величини N_L для електронів на рівнях Ландау і $\nu(E)$ для 2D електронів мають різну розмірність — відповідно см^{-2} і $\text{eB}^{-1}\text{см}^{-2}$ (ступінь виродження дискретного енергетичного рівня не нормується на одиничний інтервал енергії, а тільки на одиничний розмір, у цьому випадку — площу системи).

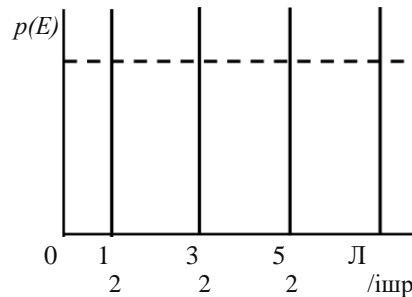


Рис. 4.4. Густина станів вільних 2D електронів у квантово сильному магнітному полі. Штрихова лінія — густина станів за відсутності магнітного поля

Якщо врахувати спінове і долинне виродження, то кожен рівень Ландау розщеплюється на підрівні. Енергетичний спектр електрона трансформується до вигляду

$$E_{n,s,v} = E_c + (n + 1/2)\hbar\omega_c + sg\mu_B B + vE_v, \quad (4.9)$$

де $s = \pm 1$ (спінове квантове число); $v = \pm 1$ (долинне квантове число); E_v — долинне розщеплення. Відповідно густина “піків” на рис. 4.4 зросте, відстань між ними зменшиться, але висота кожного піка (густина станів на підрівні) залишиться незмінною і дорівнюватиме все тому самому значенню eB/\hbar .

Звернемо увагу на те, що енергетична щільність між рівнями Ландау залежить від нормальної до поверхні компоненти магнітного поля B_z , тоді як спінове розщеплення залежить від повного магнітного поля B . Це дає змогу незалежно змінювати ці енергії, змінюючи орієнтацію магнітного поля щодо нормалі до поверхні 2D системи.

Корисно поглянути на вираз для густини станів двовимірних електронів у сильному магнітному полі під іншим кутом зору. Перепишемо співвідношення (4.8) у вигляді

$$p(E) = B/(h/e). \quad (4.10)$$

Величина h/e має розмірність B с, тобто вебер — розмірність потоку магнітного поля. Її можна розглядати як квант магнітного потоку. Звичайно, саме по собі магнітне поле не квантується, але його потік іноді зручно розглядати саме в одиницях такого “кванта”. Для одиничної площі, для якої розраховується густина квантових електронних станів, індукція магнітного поля B визначає величину магнітного потоку $\Phi = BS$, який пронизує цю одиничну площу. Тому відношення B до (h/e) можна розглядати як кількість квантів потоку магнітного поля, яке пронизує двовимірну систему одиничної площі перпендикулярно до її поверхні. Отже, у квантово сильному магнітному полі на рівні Ландау двовимірних електронів виникає стільки дозволених станів, скільки квантів магнітного потоку h/e пронизує двовимірний шар — один дозволений стан на один квант магнітного потоку. Такий підхід до густини станів двовимірних електронів у поперечних квантово сильних магнітних полях буде корисним для нас для кращого розуміння концепції композитних часток з дробовим зарядом, про які йтиметься під час розгляду дробового квантового ефекту Холла.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення циклотронної частоти і охарактеризуйте, від яких параметрів вона залежить.
2. Охарактеризуйте траєкторії руху електронів у слабких і сильних магнітних полях.
3. Поясніть, як радіус циклотронної орбіти електрони залежить від індукції магнітного поля, і до яких наслідків така залежність може приводити.
4. Дайте визначення слабких, класично сильних і квантово сильних магнітних полів.
5. Поясніть причини і сформулюйте наслідки впливу квантово сильних магнітних полів на енергетичний спектр вільних електронів.
6. Поясніть, чому квантово сильне магнітне поле, прикладене паралельно і перпендикулярно до площини $2D$ каналу, по-різному впливає на енергетичний спектр $2D$ електронів. Сформулюйте основні відмінності цього впливу.
7. Дайте визначення рівнів Ландау, поясніть, як вони розташовуються на шкалі енергій і якими чинниками визначається енергетична відстань між ними.

8. Поясніть, як і чому врахування спіну електрона змінює енергетичний спектр електронів у сильних магнітних полях.

9. Поясніть причини і сформулюйте наслідки впливу квантово сильних магнітних полів на густину станів вільних електронів.

10. Проаналізуйте з погляду спільних і відмінних рис вплив квантово сильних магнітних полів на густину станів вільних електронів у 3D і 2D системах.

11. Зобразіть графічно енергетичну залежність густини станів вільних електронів у 3D і 2D системах у квантово сильних магнітних полях.

12. Знайдіть для тривимірного кристала відношення між максимальними кількостями електронів, які без урахування виродження за спіном можуть розміститися на першому і другому рівнях Ландау, якщо третій рівень Ландау залишається вільним. Те саме для першого і третього, та другого і третього рівнів Ландау, якщо четвертий рівень Ландау залишається вільним. Отримані результати порівняйте і поясніть.

Частина II. НАПІВПРОВІДНИКОВІ СТРУКТУРИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

РОЗДІЛ 5

ДВОВИМІРНІ СТРУКТУРИ

Як уже неодноразово зазначалося, двовимірні структури — це структури, в яких носії заряду можуть вільно рухатися у двох напрямках, а в третьому напрямку, перпендикулярному до цих двох, їх рух суттєво обмежений.

Найпростішою системою з двовимірними носіями заряду, наближеною за властивостями до двовимірної, могла би бути нарощена на підкладку тонка епітаксійна плівка відповідної товщини. Тим більше, що сучасні технології дають змогу нарощувати тонкі епітаксійні шари будь-якої товщини, аж до моноатомного шару, що задовольняє умову обмеження розмірів системи довжиною хвилі де Бройля вільних електронів за цілком доступних температур. Однак відкрита епітаксійна плівка не є доброю двовимірною електронною системою. По-перше, на поверхні плівки виникають різного роду дефекти росту. Це призводить до відчутного розсіювання носіїв заряду, а відтак — до зниження їхньої рухливості. По-друге, за наявності відкритої поверхні епітаксійної плівки виникають нерівності її товщини. Це веде до розмивання квантово-розмірних дискретних енергетичних рівнів, тобто до руйнування найбільш характерної риси структур, розмірність яких є нижчою за три.

Вихід із описаної ситуації може бути двояким. На тонку епітаксійну плівку в неперервному технологічному режимі можна наростити додатковий шар матеріалу, еквівалентний за хімічним складом матеріалу підкладки, на якій ця плівка сформована. Так створюють $2D$ структуру у вигляді одновимірної потенціальної ями типу квантово-розмірного шару вузькощільного напівпровідника між шарами широкощільного напівпровідника. Двовимірний провідний канал можна реалізовувати і в інший спосіб, використовуючи для руху вільних носіїв заряду не всю товщину епітаксійно нарощуваного тонкого шару, а тільки вузьку його область на плоскій межі контакту з

підкладкою чи іншим тонким шаром, що забезпечується у системах напівпровідникових гетеропереходів і польових транзисторів. Саме у таких структурах спостерігаються основні фізичні явища, спричинені двовимірністю системи: розмірне квантування електронного спектра у напрямку обмеження розмірів системи, квантовий ефект Холла, квантування провідності балістичного контакту за зміни його поперечних розмірів, висока рухливість електронів.

Віднедавна, коли вдалося знайти простий технологічний спосіб виготовлення графену, все більше уваги стали приділяти і $2D$ системам у вигляді “істинно” двовимірних кристалів.

Зважаючи на зазначене вище, в цьому розділі ми розглянемо питання $2D$ систем в контексті двовимірних кристалів, а також структур, які дозволяють реалізувати двовимірні канали руху електронів у тривимірних системах.

5.1. ДВОВИМІРНІ КРИСТАЛИ

Проблема двовимірних кристалів охоплює два взаємозв'язані принципові питання:

- які двовимірні структури з дальнім порядком можуть існувати з погляду симетрії?
- чи можливе існування двовимірних структур з дальнім порядком з погляду термодинаміки?

Розглянемо спочатку питання про можливу просторову структуру двовимірних кристалів.

Як відомо, основною просторовою ознакою кристалічного стану речовини є існування дальнього порядку. Це означає, що під час зміщення системи, яка має дальній порядок, на деякий вектор, який називається вектором трансляції, система суміщається сама з собою.

Основним поняттям, яке дає змогу описати кристалічну структуру тіла, є так звана ґратка Браве.

Ґратка Браве — це нескінченна періодична структура, яка утворена дискретними точками і має абсолютно однаковий просторовий порядок та орієнтацію, незалежно від того, яку точку цієї структури ми вибираємо за початкову.

Приклад двовимірної періодичної структури, яка є ґраткою Браве, показано на рис. 5.1, а. Вона може бути забудована за

допомогою абсолютно однотипних операцій, починаючи забудову з будь-якої вихідної точки Ґратки.

Звісно, не всі кристалічні структури є Ґратками Браве. Але будь-яку із них можна подати як Ґратку Браве, з вузлами якої зв'язані певні структурні елементи реальної Ґратки, що називаються базисом. Тому структури типу Ґратки Браве мають простий базис (один структурний елемент Ґратки), а всі інші можуть бути описані Ґраткою Браве зі складним базисом, коли з вузлом Ґратки зв'язується більше ніж один структурний елемент.

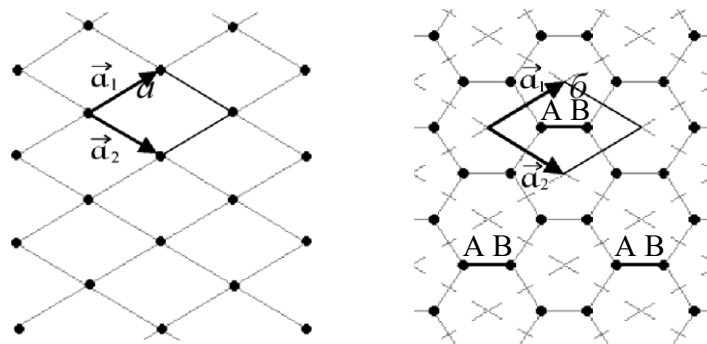


Рис. 5.1. а — двовимірна ґратка Браве; б — двовимірна структура типу бджолиних стільників і її подання за допомогою ґратки Браве

Сказане ілюструє показана на рис. 5.1, б двовимірна структура типу бджолиних стільників, яка, хоча і є ідеально правильною періодичною структурою, проте не є Ґраткою Браве. Це впливає з того факту, що забудова такої структури здійснюється по-різному, якщо її розпочинати з точок типу А чи з точок типу В. Водночас її можна подати у вигляді косокутної Ґратки Браве з базисом у вигляді виділеної фігури, яка міститься у межах паралелограма, побудованого на векторах \vec{a}_1 і \vec{a}_2 . Як показано на рис. 5.1, б.

Математично структуру Ґратки Браве, тобто координати будь-якої її точки, можна задати таким співвідношенням:

$$R = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2, \quad (5.1)$$

де \vec{a}_1 і \vec{a}_2 — довільні вектори, які не лежать на одній прямій; n_1 і n_2 — довільні цілі числа, а побудова вектора R ведеться від деякої точки, яку умовно вибрано за вихідну.

Приклад двовимірної структури, яка задається співвідношенням (5.1), показано на рис. 5.2. Як можна бачити з рис. 5.2, та сама структура може бути забудована і на основі інших векторів елемен-

тарних трансляцій, наприклад, \vec{a}_1 і \vec{a}_2 чи \vec{c}_1 і \vec{c}_2 , які так само не лежать на одній прямій:

$$\vec{R} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 = k_1 \vec{c}_1 + k_2 \vec{c}_2, \quad (5.2)$$

де m_1, m_2, k_1, k_2 — цілі числа.

Оскільки на довжини векторів елементарних трансляцій \vec{a}_1 і \vec{a}_2 та кут у між ними не накладається ніяких обмежень, можна побудувати нескінченну множину двовимірних ґраток Браве.

Будь-яка періодична структура, що с ґраткою Браве і математично описується рівнянням (5.1), може бути забудована за допомогою паралелограмів, побудованих на векторах елементарних трансляцій. Паралелограм, побудований на векторах елементарних трансляцій, називається елементарною коміркою ґратки Браве.

Як ми щойно бачили, для однієї і тієї самої періодичної структури вектори елементарних трансляцій можуть бути вибрані у довільний спосіб. Як результат, під час побудови елементарної комірки на неї може припадати одна (комірки 1, 2, рис. 5.2) або більше (комірки 3, 4, рис. 5.2) точок ґратки Браве. Якщо на елементарну комірку припадає одна точка ґратки Браве, то така комірка називається примітивною. Усі інші елементарні комірки — непримітивні.

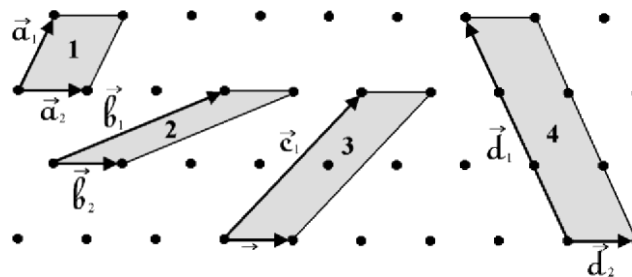


Рис. 5.2. Двовимірна періодична структура і її подання за допомогою векторів елементарних трансляцій

Оскільки вибір елементарної комірки нескінченної періодичної структури неоднозначний, то, поділяючи останню на комірки, враховують такі міркування. Елементарна комірка за змогою повинна зберігати усі елементи точкової симетрії кристалічної ґратки загалом, але мати мінімальну площу (двовимірні структури) чи об'єм (тривимірні структури) і якнайменше структурних елементів (ідеально — один, тобто бути примітивною). Бажано також, щоб кількість прямих кутів у такій комірці була максимально можливою.

Загалом двовимірна Гратка Браве є косокутною, а її елементарною коміркою є паралелограм (рис. 5.3). Двовимірна кристалічна структура з косокутною Граткою в цілому, як і паралелограм зокрема, можуть бути суміщені самі з собою поворотом навколо осі, перпендикулярної до їх площини, на кут 360° чи 180° . Це означає, що косокутна Гратка володіє такими елементами симетрії, як осі повороту 1-го і 2-го порядків, тобто є незмінною (інваріантна) щодо поворотів на кут 2π (поворотна вісь 1-го порядку) і π (поворотна вісь 2-го порядку). Для неї всі примітивні комірки (паралелограми) з погляду симетрії еквівалентні. Вони містять по одному структурному елементу Гратки, мають одні і ті самі елементи точкової симетрії і до того ж усі мають однакову площу.

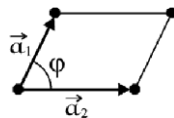


Рис. 5.3. Косокутна ґратка Браве: a_1, a_2 — Довжини
Елементарна комірка — паралелограм

Реальні періодичні структури можуть мати і поворотні осі вищих порядків — 3-го, 4-го і 6-го, оскільки площина може бути забудована без проміжків не тільки за допомогою півплощин, але й за допомогою рівносторонніх трикутників, чотирикутників і шестикутників. Для того, щоб двовимірна Гратка була інваріантною щодо поворотів на 120° ($2\pi/3$ — поворотна вісь третього порядку), 90° ($2\pi/4$ — Поворотна вісь четвертого порядку) і на 60° ($2\pi/6$ — поворотна вісь шостого порядку), а також могла бути суміщена сама з собою дзеркальним відбиттям в певних площинах, на вектори a_1 та a_2 та кути між ними вже потрібно накладати деякі обмеження. Внаслідок цих обмежень виникають загалом п'ять типів двовимірних ґраток Браве: косокутна, про яку ми вже згадували, і чотири типи спеціальних ґраток.

Дві зі спеціальних ґраток — квадратна, яка виникає внаслідок вимоги існування поворотної осі 4-го порядку, і гексагональна, яка виникає внаслідок вимоги існування поворотних осей 3-го і 6-го порядків, показані на рис. 5.4 і 5.5. Гексагональна Гратка Браве потребує детальнішого пояснення. Як бачимо, вона може бути

забудована за допомогою або 60-градусних ромбів, побудованих, наприклад, на векторах елементарних трансляцій \vec{a}_1 або \vec{a}_2 або 120-градусних, побудованих, наприклад, на векторах \vec{u} , \vec{v} і будь-який паралелограм, кожен з таких ромбів має поворотні осі тільки 1-го та 2-го порядків. Створена ж їхньою трансляцією періодична структура має поворотні осі вищого порядку — 3-го і 6-го, оскільки може бути суміщена сама з собою за повороту на кут 120° і 60° навколо осі, що проходить через будь-який вузол ґратки перпендикулярно до її площини. У цьому разі кристалічна структура загалом має вищу симетрію, ніж будь-яка можлива її елементарна комірка.

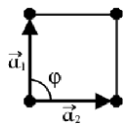


Рис. 5.4. Квадратна ґратка Браве: $a_1 = a_2$, $\varphi = 90^\circ$.
Елементарна комірка — квадрат

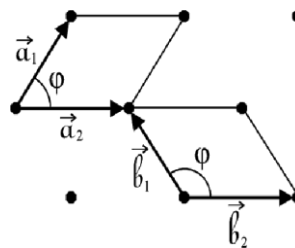


Рис. 5.5. Гексагональна ґратка Браве: $a_1 = a_2$, $\varphi = 60^\circ$ або 120° .
Елементарна комірка — 60° або 120° ромб

Унаслідок наявності площин дзеркального відбиття виникають ще дві двовимірні ґратки Браве. Одна з них, прямокутна, показана на рис. 5.6.

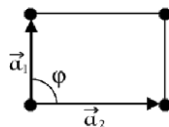


Рис. 5.6. Прямокутна ґратка Браве: $a_1 \neq a_2$, $\varphi = 90^\circ$.
Елементарна комірка — прямокутник

Принципової симетрійної відмінності стосовно поворотних осей між прямокутником і паралелограмом немає — обидва мають поворотні осі тільки 1-го і 2-го порядків. Але прямокутник має

дзеркальні площини відбиття, що проходять через середини його протилежних сторін, чого немає в паралелограмі. Тому загалом симетрія прямокутної ґратки вища за симетрію косокутної.

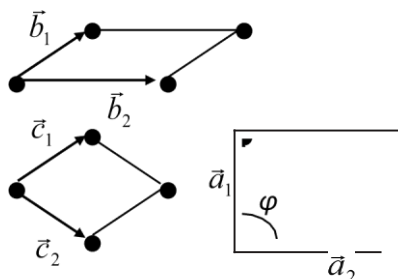


Рис. 5.7. Прямокутна центрована ґратка Браве: $|a_1| \times |a_2|$, $\angle = 90^\circ$.
Елементарна комірка — центрований прямокутник

Може існувати ще одна ґратка Браве, яка матиме всі елементи точкової симетрії прямокутника, але не може бути побудована на елементарних прямокутниках. Це так звана прямокутна центрована ґратка, показана на рис. 5.7. Її примітивна комірка — паралелограм. Він може бути побудований, наприклад, на векторах елементарних трансляцій b_1, b_2 . Але ця комірка не володіє всіма елементами симетрії ґратки загалом — вона не має дзеркальних площин відбиття.

Може бути побудовано й інший паралелограм, який володіє всіма елементами симетрії ґратки — ромб на векторах трансляцій, наприклад, c_1, c_2 . Незручність такої комірки — невизначеність заздалегідь кута між векторами елементарних трансляцій, який може змінюватися від структури до структури за зміни відстані між атомами у ланцюжках та між ланцюжками.

Водночас існує комірка, яка має усі елементи точкової симетрії просторової ґратки загалом і визначений кут між векторами елементарних трансляцій — прямий. Ця комірка — центрований прямокутник, побудований, зокрема, на векторах елементарних трансляцій a_1, a_2 . Базис такої комірки містить два структурні елементи ґратки — точки у вершині прямокутника і його центрі, тобто елементарна комірка у вигляді прямокутника, яка зберігає симетрію просторової ґратки, є непримітивною. Та попри те вона задовольняє іншу зазначену вище вимогу до елементарних комірок — наявності у її структурі прямого кута.

Усі можливі варіанти двовимірних ґраток Браве, які описують сім'ю двовимірних просторових структур з дальнім порядком і відповідні їм групи точкової симетрії, підсумовані в табл. 5.1.

Таблиця 5.1
Двовимірні ґратки Браве

Ґратка	Елементарна комірка	Точкова група симетрії
Косокутна	Паралелограм, $a \neq b$, $\alpha \neq 90^\circ$	
Квадратна	Квадрат, $a = b$, $\alpha = 90^\circ$	4 mm
Гексагональна	Ромб, $a = b$, $\alpha = 120^\circ$ чи 60°	6 mm
Прямокутна	Прямокутник, $a \neq b$, $\alpha = 90^\circ$	2 mm
Прямокутна центрована	Прямокутник, $a \neq b$, $\alpha = 90^\circ$	2 mm

Примітка. Цифра в останній колонці таблиці показує найвищий порядок поворотної осі симетрії, буква m означає наявність дзеркальної площини відбивання.

5.2. ДВОВИМІРНІ СИСТЕМИ: ДАЛЬНІЙ ПОРЯДОК І ТЕПЛОВІ ФЛУКТУАЦІЇ

З погляду симетрії, як ми встановили, можуть існувати двовимірні періодичні структури з дальнім порядком п'яти різних типів. Але, крім обмежень, які накладаються на можливість існування будь-якої структури симетрією, існують обмеження, які накладаються на можливість існування реальної фізичної структури термодинамікою, зокрема обмеження, пов'язані з тепловими флуктуаціями. Інакше кажучи, необхідно чітко розрізняти можливість існування нескінченної впорядкованої структури як математичної абстракції і нескінченної впорядкованої структури як фізичної реальності. Принципова відмінність між ними полягає в тому, що реальні структури підпорядковуються впливу фізичних чинників, які

зумовлюють їхнє існування. Основними з них, які як першопричина існують завжди, є взаємодія, яка намагається в усьому встановити певні кореляції, зумовити порядок і тепловий рух, який завжди намагається такий порядок зруйнувати. У зв'язку з цим і виникає проблема існування великих за розмірами упорядкованих реальних структур, пов'язана з тепловими флуктуаціями.

Як відомо, фізичні величини, які характеризують рівноважне макроскопічне тіло, фактично завжди з великою точністю дорівнюють своїм середнім значенням. Проте наскільки малими не є відхилення реальних фізичних величин від їхніх середніх значень, вони все ж існують. Саме ці відхилення реальних значень фізичних величин від їхніх середніх значень у стані термодинамічної рівноваги і називають флуктуаціями.

Оскільки йдеться про рівноважний стан системи, то можливість чи неможливість існування такого рівноважного стану в системі певних розмірів визначатиметься тим, залежать чи не залежать флуктуації параметрів елементарних ділянок системи, зокрема структурних елементів (розташування точок, їхньої густини тощо) від загальних розмірів цієї системи. Зрозуміло, що будуть існувати лише такі структури, для яких середнє зміщення, зумовлене флуктуаціями, залишається скінченним за як завгодно великих розмірів системи. Якщо ж такі зміщення будуть необмежено зростати зі збільшенням розмірів системи, то це тим самим призводитиме до розмивання будь-якого порядку, тобто до неможливості існування великих за розмірами періодичних структур.

Розрахунки показують, що результат залежить від вимірності системи. Для структур з тривимірною періодичністю середнє значення квадрата флуктуаційного зміщення є скінченною величиною, яка не залежить від об'єму тіла. Тому фактично нескінченно великі тривимірні структури з дальнім порядком є термодинамічно рівноважними, отже, можуть існувати.

У разі двовимірних структур ситуація буде зовсім іншою.

У курсі статистичної фізики доводять, що середнє значення добутку компонент флуктуаційного зміщення L_i у площині (ХОЩ) визначається співвідношенням

$$\langle U_x U_y \rangle = T \int \frac{A_{xy}(\vec{n})}{k^2} \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2}, \quad (5.3)$$

де T — абсолютна температура; A — деяка величина, яка не залежить від значення хвильового вектора k , а тільки від його напрямку.

Як зрозуміло з (5.3), величина зміщення $\langle U \rangle$ визначається можливими значеннями хвильового числа k для двовимірної системи. Якщо розмір системи d , то найдовша хвиля, яка може існувати в такій системі, матиме довжину $\sim d$. Оскільки $k = 2\pi/\lambda$, то хвильове число k і лінійні розміри системи d , що зазнає флуктуаційних зміщень, обернено пропорційні — $k \sim 1/d$. Мінімальне значення k_{min} дорівнює $1/d$. За нескінченного зростання розмірів (площі) системи d . А це означає, що $k_{min} \rightarrow 0$. Тому за будь-якої скінченної температури T за необмеженого зростання розмірів двовимірної системи інтеграл (5.3) розходиться. Це означає, що середнє значення теплових флуктуацій у двовимірній системі безмежно зростає за зростання її розмірів, тому безмежно велика двовимірна періодична структура існувати не може. Теплові флуктуації за довільних скінченних температур завжди будуть її розмивати.

Внаслідок повільного (логарифмічного) характеру розбіжності інтеграла (5.3) розміри двовимірної системи, за яких флуктуації залишаються ще малими, можуть виявитися доволі великими. У таких випадках двовимірна структура скінченних розмірів може практично проявляти кристалічні властивості і для неї можна наближено говорити про двовимірну ґратку. Ці властивості двовимірних систем ще посилюються за зниження температури. За $T = 0$ К двовимірна ґратка цілком могла б існувати за будь-яких розмірів: розбіжність інтеграла (5.3) пов'язана саме з тепловими ($T > 0$ К) флуктуаціями.

5.3. СТРУКТУРИ З ДВОВИМІРНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ: ДВОВИМІРНИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ ГАЗ НА ГЕТЕРОПЕРЕХОДІ

З розвитком техніки молекулярно-променевої епітаксії і винаходом селективного легування у 1979 р. вперше була створена структура, яка реалізувала 2D електронний газ. Це була структура на основі гетеропереходу між власним арсенідом галію $i\text{-GaAs}$ і легованим донорами (кремнієм) твердим розчином $n\text{-Al}_{1-x}\text{Ga}_x$, As. Як матрицю для формування гетероструктури використовували підкладку GaAs завтовшки 0,5 мм, яка, крім того, забезпечувала

механічну підтримку для кінцевої структури. Спочатку на таку підкладку нарощували шар i -GaAs завтовшки у декілька мікрометрів, на який надалі наносили шар $Al_xGa_{1-x}As$ завтовшки приблизно 0,5 мкм. Під час цього процесу, починаючи з віддалі в 0,1 мкм від поверхні розділу GaAs / $Al_xGa_{1-x}As$, шар твердого розчину легували домішкою кремнію. Атом кремнію порівняно з атомами галію чи алюмінію, які він заміщає, має на зовнішній оболонці на один електрон більше. Отже, кремній ставав джерелом вільних електронів у системі. Завдяки цим електронам на плоскій поверхні межі розділу двох напівпровідників з боку арсеніду галію через різницю в ширинах заборонених зон матеріалів, що контактують, – $E_g(GaAs) < E_g(Al_xGa_{1-x}As)$ – утворювався двовимірний електронний газ. За рахунок ідентичної кристалічної структури $Al_xGa_{1-x}As$ і GaAs та високого узгодження параметрів їхніх кристалічних ґраток на межі переходу досягалося значне зменшення концентрації дефектів порівняно з тією їхньою концентрацією, яка зазвичай формується на вільній поверхні епітаксійного шару.

Виникнення двовимірних електронів на гетеромежі широкощільного і вузькощільного напівпровідників можна зрозуміти, розглянувши зонну енергетичну діаграму такого гетеропереходу. Щоб зобразити цю діаграму, потрібно вибрати єдину для усіх напівпровідників точку відліку енергії. За таку точку прийнято вибирати енергетичний рівень електрона у вакуумі. За енергетичну характеристику напівпровідника щодо цього рівня, яка показує взаємне розташування енергетичних зон різних напівпровідників до приведення останніх у безпосередній контакт, використовують так звану спорідненість до електрона χ . Спорідненістю до електрона називають енергію, яку необхідно надати електрону, щоб перевести його з дна зони провідності на енергетичний рівень електрона у вакуумі.

Спорідненість до електрона у різних напівпровідниках різна. Відповідно до цього на єдиній енергетичній діаграмі різних напівпровідників нижче на шкалі енергій лежить дно зони провідності того напівпровідника, спорідненість до електрона у якого більша (рис. 5.8). Розташування вершини валентної зони напівпровідників на єдиній шкалі енергій визначається вже двома параметрами – їхньою спорідненістю до електрона і шириною забороненої зони. Можливі три різні ситуації взаємного розташування екстремумів валентних зон різних напівпровідників, які показані на рис. 5.8

праворуч різними лініями — суцільною, штриховою і пунктирною: E_C^2 розташовується нижче за E_C^1 ; $E_V^{2''}$ розташовуються вище за E_C^1 , але нижче за E_C^2 ; $E_V^{2'}$ розташовується вище за $E_V^{2''}$ і, зрозуміло, за E_C^2 . Внаслідок цього на шкалі енергій заборонені зони різних напівпровідників, які формують гетероперехід, можуть або розташовуватись одна на фоні іншої, або частково перекриватися, утворюючи східчасту структуру, або не перекриватися зовсім. Гетероперехід $\text{GaAs} / \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ належить до першого випадку.

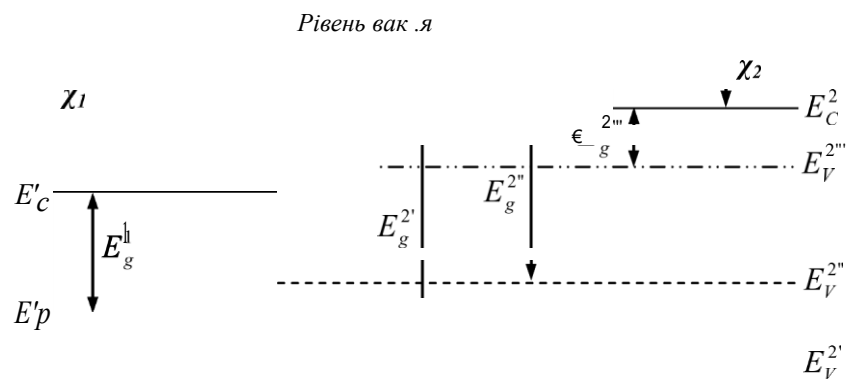


Рис. 5.8. Схема можливого взаємного розташування енергетичних зон різних напівпровідників

У парі GaAs й $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ спорідненість до електрона в арсеніді галію більша за таку для його твердих розчинів з арсенідом алюмінію. Ця обставина в сукупності зі співвідношенням ширин їхніх заборонених зон дає енергетичну структуру гетеропереходу до встановлення контакту між шарами цих напівпровідників у вигляді, показаному на рис. 5.9, .

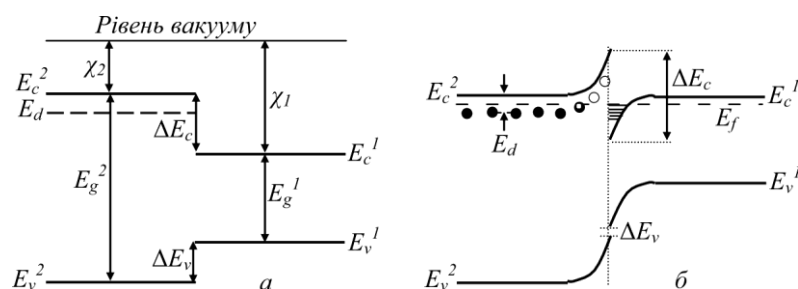


Рис. 5.9. Зонна діаграма напівпровідників $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$ та $i\text{-GaAs}$ до (а) і після (б) встановлення фізичного контакту між ними. Темними кільцями умовно показано неіонізовані, світлими — іонізовані донорні центри. Заштрихована праворуч від гетеропереходу вузька смужка — канал 2D провідності

Як видно з наведеної діаграми, на границі гетеропереходу існують розриви у положенні країв C і V зон матеріалів, що контактують. Розрив положення країв зони провідності становить $A_c - A_v = \chi_1 - \chi_2$, а країв валентної зони $-E_v - E'_v = -\chi_2 - E_v$ (де $E_v = E_v^0 - \chi_1$). Для пари напівпровідників, що розглядаються, співвідношення між величинами A_c та A_v таке, що розрив у положенні країв валентної зони має протилежний знак до розриву в положенні країв їхньої зони провідності.

Відповідно до зонної енергетичної діаграми і дно зони провідності $Al_{1-x}Ga_xAs$, і донорний рівень кремнію в ньому розташовуються вище на шкалі енергій за дно зони провідності $GaAs$. Тому якщо ці напівпровідники привести у фізичний контакт, то електрони як з C зони $Al_{1-x}Ga_xAs$, так і з донорного рівня почнуть перетікати у зону провідності арсеніду галію. В результаті на гетеропереході з боку широкощільного $Al_{1-x}Ga_xAs$ виникне шар, збагачений на електрони, а з боку вузькощільного $GaAs$ — шар, збагачений на них.

Збільшення ймовірності заповнення якогось енергетичного рівня електроном у певній області простору щодо такої в іншій області означає, що такий рівень в області збагачення носіями заряду опускається вниз на шкалі енергій щодо рівня Фермі і навпаки. Саме відносно останнього зручно будувати енергетичну діаграму гетеропереходу двох напівпровідників після встановлення фізичного контакту між ними, оскільки умовою термодинамічної рівноваги таких напівпровідників є рівність хімічного потенціалу по обидва боки гетеропереходу. Енергетична діаграма приведених в контакт напівпровідників $i-GaAs$ і $n-Al_{1-x}Ga_xAs$ показана на рис. 5.9, 6.

У разі встановлення безпосереднього контакту між $i-GaAs$ й $n-Al_{1-x}Ga_xAs$ електрони, які до того локалізувалися на донорних домішках кремнію у широкощільному $Al_{1-x}Ga_xAs:Si$ (для простоти ми розглядаємо низькі температури, щоб не брати до уваги процеси термічної іонізації домішок), дифундують у вузькощільний $GaAs$. У процесі такого перетікання носіїв заряду між позитивно зарядженими іонами кремнію, які залишаються в $Al_{1-x}Ga_xAs:Si$, й електронами, які, потрапляючи в зону провідності $GaAs$, стають вільними, виникають сили електростатичного притягання. Ці сили притискають вільні електрони до потенціального бар'єра. В результаті максимальна концентрація останніх встановиться на гетеромежі з боку

вузькощільного напівпровідника. Оскільки електрони за низьких температур займають зазвичай квантові стани нижче від рівня Фермі і таких зайнятих станів повинно бути тим більше, чим більша концентрація носіїв заряду, на енергетичній діаграмі гетеропереходу дно зони провідності вузькощільного *GaAs* у приконтантній області опускається вниз нижче від рівня Фермі. Чим ближче до гетеромежі, тим це опускання сильніше, оскільки концентрація електронів тут вища. В результаті електрони, які перейшли у вузькощільний напівпровідник, потрапляють у потенціальну яму. Ця яма з одного боку, з боку вузькощільного напівпровідника, обмежена просторовим згином положення дна його зони провідності, а з боку широкощільного напівпровідника – розривом енергетичного положення дна зони провідності напівпровідників, що контактують, на гетеропереході. За відповідного рівня легування і досконалості гетеромежі характерний розмір потенціальної ями в *GaAs* у напрямку, перпендикулярному до гетеропереходу, може виявитися приблизно таким самим або меншим від довжини хвилі де Бройля вільного електрона, особливо за низьких температур. Тому за низьких температур енергетичний спектр електронів у напрямку, перпендикулярному до площини гетеропереходу, зазнає квантування. Паралельно до площини гетеропереходу рух електрона залишається вільним. Це означає, що на гетеропереході виникає канал зі збагаченою щодо об'єму *GaAs* провідністю, яким електрони можуть рухатися як газ двовимірних носіїв заряду.

Порівняно зі звичайною тонкою плівкою ця система з двовимірними електронами володіє двома основними принциповими перевагами:

- відсутністю поверхневих станів (поверхневих дефектів) завдяки доброму узгодженню параметрів ґраток шарів, що контактують, і, як наслідок, незначним розсіюванням на границі гетеропереходу;
- послабленим домішковим розсіюванням.

Послаблення домішкового розсіювання зумовлено тим, що двовимірні носії заряду містяться в каналі у вузькощільному напівпровіднику, а домішкові центри, які їх породили, розташовані з іншого боку гетеромежі у широкощільному напівпровіднику. За такого розділення домішкових розсіювальних центрів і носіїв домішкове розсіювання послаблюється. З одного боку, це відбувається за рахунок швидкого спадання з відстанню кулонівських

полів, з іншого — за рахунок ослаблення у разі віддаляння від ансамблю домішок спричинених ними короткохвильових флуктуацій потенціалу. Обидва ці чинники є основними джерелами домішкового розсіювання. В структурах з доволі різкою і досконалою межею розділу слабке розсіювання в поєднанні з малою ефективною масою носіїв заряду приводить до дуже високих значень електронної рухливості в каналі вздовж гетеропереходу, особливо за низьких температур.

Для рухливості вироджених двовимірних носіїв заряду з поверхневою концентрацією n (см⁻²), що віддалені на ефективну відстань d_{eff} від двовимірного шару іонів домішок з концентрацією N_D (см⁻³) за розсіювання на цих домішках розрахунок дає такий простий вираз:

$$\mu = \frac{16\sqrt{2}\pi e d_{eff}^3 n^{3/2}}{\hbar n_i} \quad (5.4)$$

Як бачимо, для модульовано-легованих гетероструктур, тобто гетероструктур, в яких залеговано тільки одну компоненту гетеропари, теорія передбачає зростання рухливості 2D електронів пропорційно до куба відстані між шарами 2D носіїв й іонізованих домішок, що їх породили. Віддаль між рухливими 2D носіями у провідних каналах й іонізованими домішками у бар'єрах структур з модульованим легуванням можна змінювати, вводячи в бар'єри на гетеромежі нелеговані прошарки, так звані спейсери, що розділяють носії та іонізовані домішки. На прикладі гетероструктури GaAs/AlGaAs залежність експериментально визначених значень рухливості 2D електронів від товщини спейсера, тобто відстані між шарами 2D носіїв й іонізованих домішок, показана на рис. 5.10.

Як впливає з наведених на рис. 5.10 даних, зі збільшенням товщини нелегованого прошарку від 0 до 150 Å рухливість 2D електронів монотонно збільшується, тобто експериментальні результати повністю узгоджуються з теоретичними очікуваннями послаблення домішкового розсіювання у разі збільшення відстані між 2D електронами і домішковими центрами, що їх породили. Сама залежність $\mu(d)$ слабша за кубічну типу d^3 , що природно, оскільки товщина спейсера d й ефективна віддаль між 2D електронами та іонами домішок d_{eff} — це не одне і те саме. Крім того, в досліджених зразках при $d > 150$ Å подальшого зростання рухливості 2D електронів не спостерігалося. Причиною цього, очевидно, є наявність

інших неконтрольованих механізмів розсіювання. Додаткове розсіювання може спричинятися як наявністю неконтрольованих домішок, так і залишковим розсіюванням на гетеромежі і може домінувати над розсіюванням легувальними іонізованими домішками за великих d . Іншою причиною може бути зменшення концентрації носіїв у двовимірному каналі на гетеромежі у разі збільшення товщини нелегованого прошарку широкощілинного компонента гетеропари.

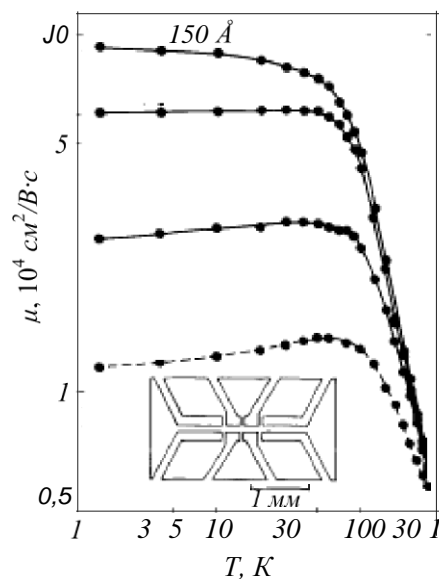
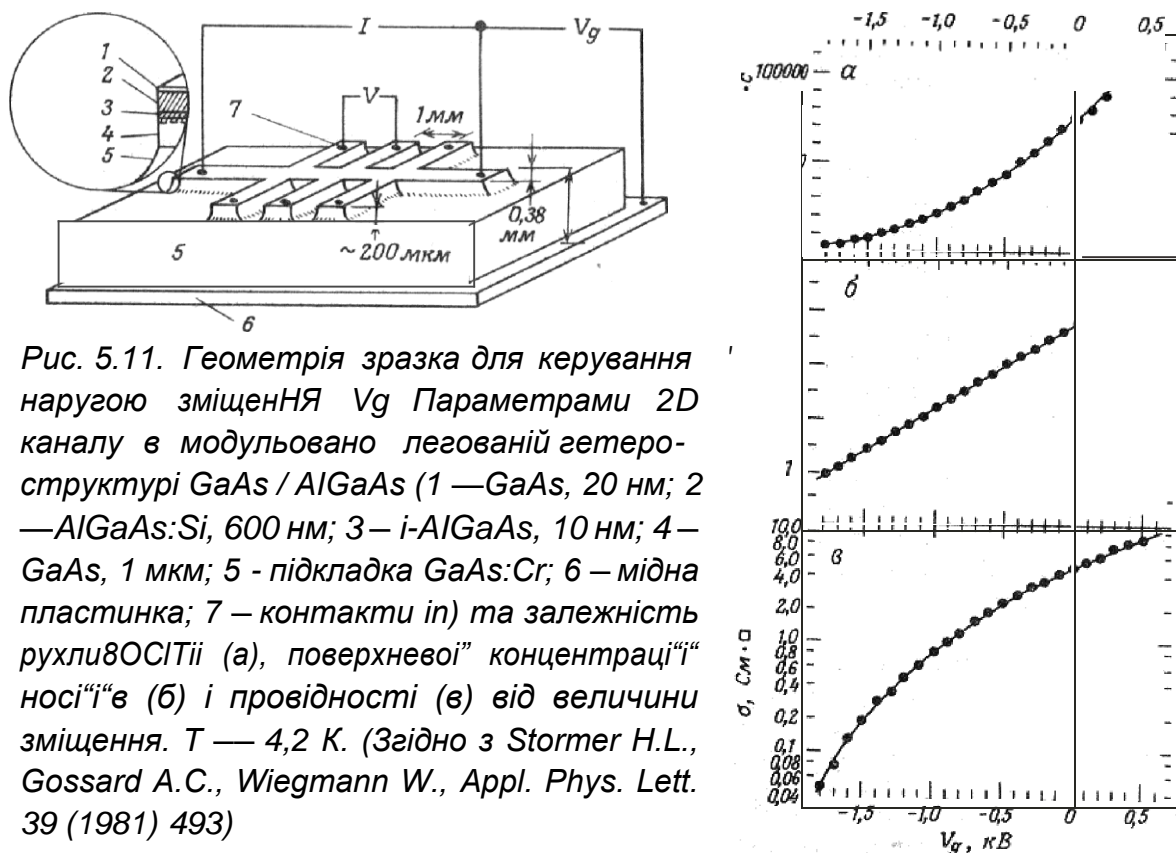


Рис. 5.10. Температурна залежність рухливості електронів для низки багатошарових структур з модульованим легуванням, що мали різну товщину d нелегованого прошарку AlGaAs між каналом GaAs і легуваною областю AlGaAs. Показана також форма холлівського містка. (Згідно з Störmer H.L., Pinczuk A., Gossard A.C., Wiegmann W. Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 691)

Крім залежності рухливості $2D$ носіїв заряду від відстані між двовимірним каналом та іонізованими домішками, важливо звернути увагу на збільшення рухливості у модульовано-легованій структурі зі зростанням концентрації носіїв, оскільки відповідно до (5.4) воно ш ніж перекиває звичайне падіння із підвищенням концентрації іонізованих домішок m за однорідного легування, коли $l = l_t$. Підвищення рухливості $2D$ електронів у разі збільшення їхньої концентрації спричиняється збільшенням фермієвського хвильового числа електронів зі зростанням l . Для великих фермієвських хвильових векторів пружне розсіювання на іонах домішок стає менш ефективним механізмом релаксації імпульсу, оскільки час релаксації

- і релаксаційні процеси тривають тим довше, чим більше хвильове число носія заряду.

Для сформованої гетероструктури концентрація 2D носіїв за фіксованої температури визначається рівнем і типом легування. Але її також можна змінювати за допомогою зовнішніх чинників, наприклад, за допомогою ефекту поля, індукованого напругою на затворних електродах, розташованих поблизу каналу. Можливу схему такого розташування електродів та отримані за їхньою допомогою результати показано на рис. 5.11.



Як бачимо на наведеному прикладі, використання електричного зміщення дало змогу досягти змін концентрації 2D електронів у каналі на гетеромежі GaAs / AlGaAs приблизно у 5 разів, їхньої рухливості — в 50 разів, а провідності структури — у 250 разів. Зі зростанням позитивної напруги на затворі рухливість 2D електронів у структурі зростала приблизно за законом - $\mu^{5/2}$, тобто навіть сильніше, ніж зростання - μ^* , що передбачас співвідношення (5.4). Посилення концентраційної залежності рухливості електронів відносно передбачуваної теорією може бути пояснено впливом двох чинників. Перший полягає в тому, що підвищення концентрації

електронів посилює екранування полів іонізованих домішок, а відтак послаблює їхню здатність розсіювати носії заряду. Другий зводиться до того, що позитивне зміщення, прикладене до тильного боку підкладки, відтягує електрони двовимірного каналу від межі розділу $GaAs / AlGaAs$, додатково збільшуючи відстань між електронами у каналі в $GaAs$ і домішками в бар'єрі $AlGaAs$. Відтак обидва зазначені механізми збільшують рухливість 2D електронів за позитивних зміщень на підкладці і зменшують її за негативних.

Зростання рухливості двовимірних носіїв заряду з підвищенням їхньої концентрації продовжується доти, доки не уможливиться заповнення другої енергетичної зони 2D електронів. Ця концентрація відповідає енергії Фермі електронів, яка дорівнює різниці енергій основного і першого збудженого квантових рівнів у потенціальній ямі. Залучення другої двовимірної зони в процес провідності зменшує сумарну рухливість 2D носіїв заряду (рис. 5.12). Таке зменшення відбувається з двох причин. По-перше, створюється новий канал, новий механізм розсіювання електронів, внаслідок чого їхня рухливість в основній 2D зоні зменшується. По-друге, рухливість носіїв, які починають заповнювати першу збуджену 2D зону, є нижчою, ніж їхня рухливість в основній зоні, оскільки значення їхнього фермієвського хвильового числа є меншим.

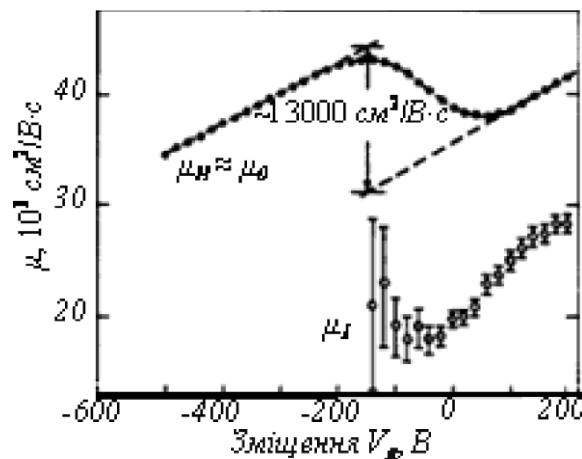
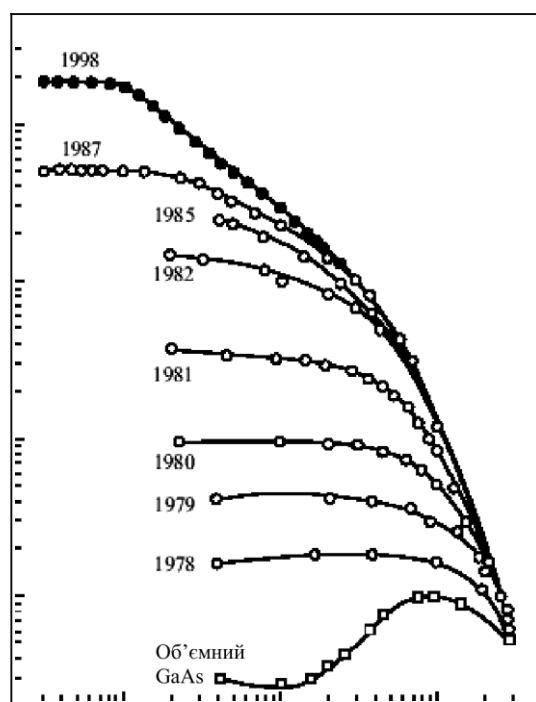


Рис. 5.12. Залежність рухливості 2D електронів від зміщення V_g на підкладці гетероструктури $GaAs / AlGaAs$. Індекси 0 і 1 стосуються основної і першої збудженої 2D зон. Стрибок рухливості $\Delta\mu$ становить близько $1,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.
(Згідно з Stormer H.L., Gossard A.C., Wiegmann W., Solid State Comm., 41 (1982) L122)

Удосконалення технології вирощування модульовано легованих гетероструктур і створення спейсерів дало змогу досягти надзвичайно високих значень рухливості 2D електронів. Для підтвердження цієї тези на рис. 5.13 наведено результати, яких вдалося досягти у підвищенні рухливості 2D електронів у модульовано-легованих гетероструктурах $\text{GaAs}/\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, і хронологія цього прогресу. Як можна бачити, з моменту винаходу модульованого легування рухливість двовимірних електронів за низьких температур, де вона обмежується розсіюванням носіїв заряду на домішках і дефектах матеріалу, виросла більше ніж у 1000 разів. Що ж до переваги рухливості 2D електронів над рухливістю тривимірних електронів, то вона є ще більш вражаючою. Максимально досягнутий нині результат за температури рідкого гелію становить близько $10^7 \text{ см}^2/\text{В с}$, а за температур, менших за 1 К — $2 \cdot 10^7 \text{ см}^2/\text{В с}$. Останні значення рухливості 2D електронів за наднизьких температур означає, що за таких температур електрон пробігає через напівпровідник від зіткнення до зіткнення без розсіювання величезну відстань — приблизно 200 мкм.



Температура, К

Рис. 5.13. Прогрес, досягнутий з часу створення технології вирощування модульовано-легованих гетероструктур $\text{GaAs}/\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ у підвищенні рухливості 2D електронів. (Згідно з Х. Штермер, УФН, 170 (2000) 304)

Високі значення рухливості особливо привабливі в прикладному аспекті. Сьогодні на основі модульовано-легованих гетероструктур $GaAs$ Al, Ga - As уже створені так звані *HEMT* (*high electron mobility transistors*) — польові транзистори, що характеризуються мінімальним шумом і максимальною швидкістю, та логічні схеми, здатні за параметрами конкурувати зі схемами на основі джезевсонівських переходів, але такі, що працюють за економічно прийнятних температур, близьких до температури кипіння рідкого азоту 77 К.

5.4. СТРУКТУРИ З ДВОВИМІРНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ: ДВОВИМІРНИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ ГАЗ У КВАНТОВІЙ ЯМІ

У цьому випадку двовимірний електронний газ створюють за схемою, подібною до схеми окремого гетеропереходу, але в ній шар вузькощільного напівпровідника виготовляють тонким у квантово-розмірному сенсі і з обох боків обмежують шарами широкощільного напівпровідника. Перевага такої структури порівняно зі звичайною тонкою плівкою полягає в тому, що з обох боків шар вузькощільного напівпровідника має досконалу, різку, малодефектну гетеромежу, а отже, практично постійну товщину і незначне розсіювання $2D$ носіїв заряду поверхневими дефектами. На рис. 5.14 схематично показана квантова яма Al, Ga - As / $GaAs$ / Al, Ga - As . У такій одновимірній квантовій ямі залежно від її ширини, тобто товщини шару вузькощільного напівпровідника $GaAs$, будуть виникати один або декілька квантово-розмірних енергетичних рівнів у напрямку від стінки до стінки ями і відповідні двовимірні енергетичні мінізони для напрямків, паралельних до стінок ями.

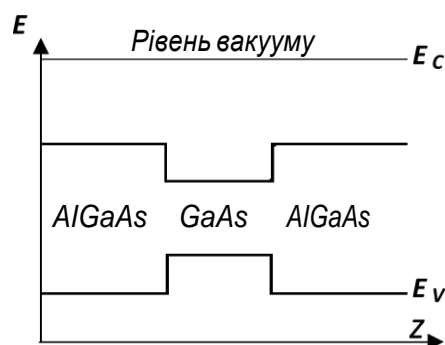


Рис. 5.14. Схема утворення квантової ями з двох гетеропереходів $GaAs/Al, Ga$ - As

Щоб така система з двовимірними електронами могла бути практично використана, необхідно забезпечити достатньо велику кількість $2D$ електронів у ямі за низьких температур. Такий стан досягається, як для будь-якого напівпровідника, за рахунок легування. Проте наявність квантової ями значно розширює можливі варіанти впливу, оскільки у такій структурі можна використати не тільки традиційне однорідне легування, як зазвичай у масивних кристалах, тобто легувати як вузькощілинний, так і широкощілинний напівпровідники, а і модульоване легування, як для гетеропереходу, що розглядався вище, коли легують тільки широкощілинний напівпровідник, у цьому разі – $Al_xGa_{1-x}As$.

Однорідне легування застосовувалося на початкових етапах створення і дослідження фізичних властивостей квантових ям. Проте неважко бачити, що воно не є оптимальним вирішенням проблеми забезпечення достатньої концентрації вільних носіїв заряду в квантовій ямі за низьких температур, та ще й таких, які володіли би високою рухливістю. На те є, щонайменше, дві причини принципового характеру.

Перш за все, за низьких температур теплове збудження електронів з донорних рівнів, що розташовуються у забороненій зоні, в зону провідності є нехтовно малим навіть у випадку звичайних $3D$ кристалів. У квантовій ямі воно стає ще слабшим, оскільки енергетичний спектр електронів у потенціальній ямі квантується. Найнижчий рівень розмірного квантування завжди розташовується вище від дна зони провідності вихідного напівпровідника, внаслідок чого результатом квантування є збільшення енергетичного зазору між донорним і цим найнижчим із дозволених для електрона в зоні провідності рівнями. А це означає, що зростає висота енергетичного бар'єра, який електрону потрібно подолати для того, щоб відірватися від свого донорного центра і стати вільним.

Другий чинник стосується процесів розсіювання і пов'язаної з ними рухливості вільних носіїв заряду. Будь-які домішки збурюють кристалічну структуру матриці, в яку вони впроваджені. Як результат, вони розсіюють вільні носії заряду. Розсіювання відбувається незалежно від того, в якому стані перебувають домішки – іонізованому чи електрично нейтральному. Від цього залежить тільки інтенсивність розсіювання. Наслідком розсіювання є зменшення рухливості $2D$ електронів, особливо за низьких температур, коли розсіювання на домішках і дефектах є домінуючим.

Для того, щоб іонізовані домішки якнайслабше впливали на рухливість двовимірних електронів у потенціальній ямі, доцільним є просторове розділення одних і других. Структура потенціальної ями має змогу реалізувати це без особливих технологічних проблем, використовуючи модульоване легування, коли легують тільки широкощілинні потенціальні бар'єри. Прямуючи до стану з мінімальною енергією, електрони з донорних рівнів у широкощілинному напівпровіднику перетікають у дозволені двовимірні енергетичні зони вузькощілинного напівпровідника, що формує потенціальну яму, які на шкалі енергій знаходяться нижче. В такий спосіб іонізовані домішки й породжені ними вільні електрони розділяються в просторі, як і за модульованого легування одинарної гетероструктури.

Як й у випадку одинарної гетероструктури з легуванням донорами енергетичним бар'єром, у результаті іонізації домішок і перерозподілу вільних носіїв заряду між шарами, що перебувають у фізичному контакті, дещо видозмінюється енергетична діаграма квантової ями відносно тієї, що показана на рис. 5.14. Вона набуває вигляду, наведеного на рис. 5.15 — вигляду енергетичної діаграми двох гетеропереходів (рис. 5.9, б), сформованих назустріч один одному.

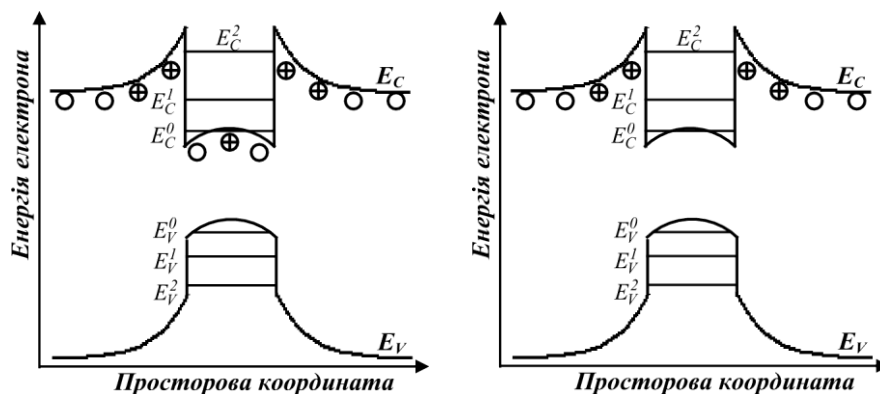


Рис. 5.15. Енергетична схема однорідно(ліворуч) і модульовано легуваних квантових ям. $E_{C,V}^0, E_{C,V}^1, E_{C,V}^2$ — рівні розмірного квантування в С і V зонах відповідно. Φ — іонізовані донори, O — неіонізовані донори

Підсумовуючи, можемо сказати, що якщо енергетична діаграма нелегованої потенціальної ями при $T \rightarrow 0\text{ K}$ в ідеалі має прямокутну

форму, то форма енергетичних діаграм легованих потенціальних ям не є прямокутною. За рухливості характеристики двовимірного електронного газу у модульовано легованих потенціальних ямах наближаються до таких для двовимірних електронів на гетеропереході.

Застосовують також граничний випадок модульованого легування — так зване дельта-легування, тобто гранично неоднорідне легування, за якого легувальна домішка сконцентрована у дуже вузькому проміжку, в ідеалі — у моношарі. Назва “дельта-шар” пов’язана з тим, що профіль розподілу легувальної домішки у такій структурі нагадує б-функцію Дірака. Це дає змогу максимально розділити в просторі іонізовані домішки і породжені ними $2D$ електрони, а, отже, збільшити рухливість останніх.

Важливою характеристикою потенціальної ями є її ширина. Зручним інструментом контролю цього параметра є спектри оптичного поглинання і випромінювання, в яких безпосередньо проявляються рівні розмірного квантування енергії. Справді, енергетичний спектр електрона у прямокутній потенціальній ямі задається співвідношенням (4.16). Нехай в одній структурі ширина квантової ями дорівнює a , а в іншій — $a + \delta a$. Тоді зс в основного квантового енергетичного рівня у цих структурах становитиме:

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{(a + \delta a)^2} \right) \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{2\delta a}{a^3} \quad (5.5)$$

Співвідношення (5.5) є справедливим за умови, що $\delta a \ll a$. Відносна зміна характерної енергії розмірного квантування буде:

$$\frac{\delta E_0}{E_0} \approx \frac{2\delta a}{a} \quad (5.6)$$

Якщо квантові ями достатньо вузькі, це відношення може бути достатньо великим, навіть коли δa дорівнює одній-двом міжатомним віддалям. Отже, з’являється доволі доступна і реальна можливість оптичними методами вимірювати товщини, істотні менші за довжину хвилі видимого світла.

5.5. СТРУКТУРИ З ДВОВИМІРНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ: ДВОВИМІРНИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ ГАЗ В ІНВЕРСІЙНИХ ШАРАХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ

У структурах гетеропереходу чи квантової ями основним чинником створення каналів $2D$ електронів є композиційні зміни у шарах напівпровідників, що контактують, — зміни складу шарів, типу, способу і ступеня їхнього легування. У системі польового транзистора основним чинником формування двовимірного каналу електронного газу є дія достатньо сильного електричного поля.

Нагадаємо, що польовим називають транзистор, струм в якому змінюється під впливом електричного поля, прикладеного перпендикулярно до напрямку струму, створеного вхідним сигналом.

Протікання робочого струму в польовому транзисторі зумовлено носіями заряду тільки одного знака (електронами або дірками), тому польові транзистори — це транзистори уніполярні. Рухом носіїв заряду каналом польового транзистора, який називають областю керованої провідності, від витoku (області, що є джерелом носіїв заряду) до стоку (області, де збираються ці носії заряду з каналу) керує затвор. Виток, стік і затвор за функціональним призначенням еквівалентні емітеру, колектору і базі у біполярному транзисторі.

Схематично на рис. 5.16 показано польовий транзистор, сформований на основі кремнію діркової провідності. Електричне коло транзистора містить двар-л—переходи, увімкнені один назустріч іншому. Для формування струму транзистора напруга подається на електроди “виток” — “стік”. У результаті один із р-л—переходів зміщується в прямому, інший — у зворотному напрямі.

На електрод “затвор”, відокремлений від напівпровідникового p - Si шаром діелектрика — оксиду SiO_2 (кварцу), подається позитивний потенціал. Цей потенціал, відштовхуючи дірки, наводить на межі між ізолятором і напівпровідником від’ємний електричний заряд. Внаслідок цього напівпровідник, легований акцепторами, на межі розділу з шаром оксиду набуває електронної провідності. Отже, під впливом електричного поля затвора між витком і стоком утворюється дуже вузький канал, провідність якого забезпечується електронами. Сформованим каналом тече сильний електричний струм, яким керує потенціал затвора.

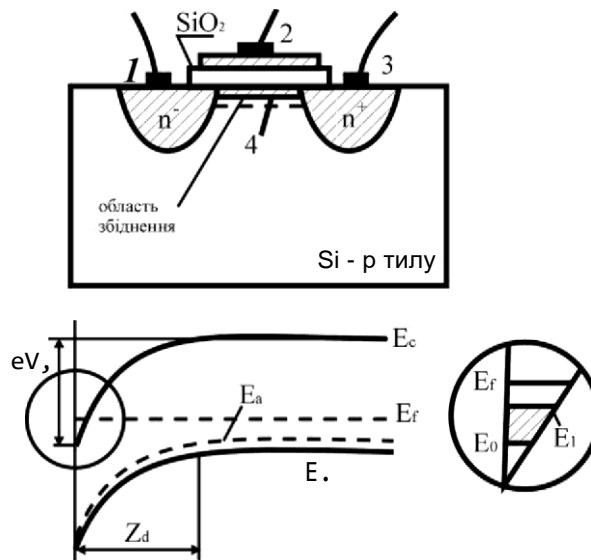


Рис. 5.16. Схема утворення інверсійного шару на поверхні кремнію:
 а — 1,3 — низькоомні електроди “стік” і “витік”; 2 — затвор; 4 — інверсійний
 п-канал; б — схема енергетичних зон поблизу границі розділу Si/ SiO₂
 (напівпровідник — діелектрик); V_g — ПОтенціал на затворі; Z_d — область
 збіднення

Для того, щоб у підзатворній області міг виникнути інверсійний канал з двовимірними носіями заряду, потенціал затвора польового транзистора підбирають таким, за якого згини енергетичних зон у цій області стають доволі істотними — настільки істотними, що дно зони провідності напівпровідника опускається нижче від рівня Фермі. Енергетичні стани нижче від рівня Фермі займаються електронами. А це означає, що в потенціальній ямі, яка виникла й обмежена з боку напівпровідника вигином зони провідності, а з боку діелектрика — розривом у розташуванні дна C зон напівпровідника і діелектрика, з'являються неосновні носії заряду. Коли поверхнева густина електронів починає перевищувати концентрацію дірок, відбувається інверсія типу провідності поверхні з діркового на електронний. Шар електронної провідності, що утворюється внаслідок цього, називають інверсійним.

Розглянутий приклад — це випадок так званого польового транзистора з ізольованим затвором (*IGFET — isolated gate field-effect transistor*). У доброму наближенні систему “затвор — шар діелектрика SiO₂ — канал $2D$ електронів” можна розглядати як плоский конденсатор, в якому затвор і канал $2D$ електронів відіграють роль його пластин.

Тоді концентрація двовимірних електронів n_s може бути визначена за формулою конденсатора

$$n_s = \frac{C}{|e|} (V_g - V_t), \quad (5.7)$$

де C — геометрична ємність конденсатора на одиницю площі; e — заряд електрона; V_g Потенціал на затворі; V_t — порогова напруга (напруга на затворі, за якої відкривається канал керованої провідності).

Як бачимо зі співвідношення (5.7), концентрацію $2D$ електронів у каналі можна ефективно керувати, змінюючи напругу V_g на затворі. Можливість змінювати у широких межах концентрацію двовимірних електронів на одній і тій же структурі простою зміною напруги на затворі є дуже важливою перевагою польових транзисторів як систем з $2D$ вільними носіями заряду. Напруженість електричного поля пробою кварцу становить приблизно 10^7 В/см. Це означає, що за тих мікронних товщин шару діелектрика SiO_2 на кремнії, які реалізуються на практиці, напругу на затворі можна піднімати від нуля до близько 1000 В, тобто змінювати її в межах трьох порядків. Це доволі широкий діапазон значень напруги електричного поля. Завдяки йому можна досягати змін концентрації $2D$ електронів у провідному каналі транзистора у широких межах. На практиці такі зміни сягають двох порядків величини — від 10^{11} до 10^{13} см $^{-2}$. Верхня межа концентрації визначається напругою пробою діелектрика, нижня — недосконалістю межі розділу діелектрик-напівпровідник. Недосконалості межі формують її неоднорідний потенціальний рельєф. Ці неоднорідності, своєю чергою, призводять до того, що за концентрацій $2D$ електронів, менших за деяке критичне значення, яке якраз і становить величину порядку 10^{11} см $^{-2}$, носії заряду локалізуються в окремих локальних мінімумах рельєфу потенціального поля і під затвором не виникає суцільного електронного каналу.

Товщина приповерхневого інверсного каналу керованої провідності є, зазвичай, приблизно 3—5 нм. Це менше від довжини хвилі де Бройля вільного електрона за низьких температур. Тому в напрямку, перпендикулярному до поверхні затвора, енергетичний спектр електронів квантується. У площині, паралельній до поверхні затвора, енергетичний спектр електронів залишається неперервним.

Це означає, що електрони у підзатворному каналі є двовимірними носіями заряду.

У польовому транзисторі двовимірний канал вільних електронів відділений від об'єму напівпровідника областю зі зниженою концентрацією носіїв заряду, як показано на рис. 5.16. Цю область прийнято називати збідненим шаром. Типово за реалізації режиму $2D$ провідності в каналі товщина збідненого шару « d » сягає величини порядку мікрона або менше.

У польових кремнієвих транзисторах на межі «напівпровідник Si — діелектрик SiO_2 » не вдається досягти такого рівня досконалості структури, як у випадку гетеромежі $GaAs/AlGaAs$. Причиною тому є відмінності кристалічної структури кремнію і його діоксиду, а також особливості технології формування окисних шарів. Внаслідок цього випадковий потенціал, викликаний наявністю неконтрольованих заряджених домішок та структурних недосконалостей межі розділу, обмежує рухливість носіїв заряду в інверсійних шарах. Максимальні значення рухливості для $2D$ електронів у польових транзисторах на кремнії, яких вдалося досягти, знаходяться на рівні $5 \cdot 10^4$ см²/В·с. Це приблизно у 400 разів менше за рухливість двовимірних електронів у модульовано-легованих гетероструктурах на основі арсеніду галію, які досягнуто сьогодні і про які ми згадували вище.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення вектора елементарних трансляцій двовимірних періодичних структур.
2. Дайте визначення і математичне подання ґратки Браве.
3. Обґрунтуйте, скільки може існувати різних двовимірних ґраток Браве, поясніть, чим відрізняються між собою $2D$ і яку становлять цінність, якщо не будь-яка двовимірна періодична структура є ґраткою Браве.
4. Покажіть, яким чином $2D$ періодичну структуру типу бджолиних стільників можна подати як суперпозицію двох косокутних ґраток Браве.
5. Виконайте порівняльний аналіз впливу симетрії і термодинаміки на існування двовимірних систем з дальнім порядком.

6. Поясніть, чому і як можливість існування двовимірних структур з дальнім порядком залежить від температури.
7. Сформулюйте найпростішу фізичну модель, яка може бути використана для аналізу властивостей тонкої плівки чи квантового шару, та охарактеризуйте її переваги і недоліки.
8. Поясніть, чому і як спорідненості до електрона і ширини заборонених зон напівпровідників впливають на характер просторових енергетичних діаграм їх гетеропар.
9. Охарактеризуйте енергетичну діаграму одиничних гетероструктур на прикладі конкретних напівпровідникових гетеропар.
10. Охарактеризуйте процес формування двовимірного електронного газу на гетеропереході та проаналізуйте можливості підвищення рухливості $2D$ електронів у таких структурах.
11. Поясніть суть і переваги модульованого легування для керування концентрацією і рухливістю вільних електронів у $2D$ каналах на гетеропереходах у в квантових ямах.
12. Поясніть природу, суть переваг і їх наслідки у формуванні системи двовимірних електронів на гетероконтакті по відношенню до такої у звичайній квантово тонкій плівці.
13. Охарактеризуйте енергетичну діаграму подвійної гетероструктури типу одновимірної потенціальної ями, поясніть причини і наслідки її змін під впливом однорідного і модульованого легування гетерошарів.
14. Охарактеризуйте процес формування двовимірного електронного газу в квантовій ямі та проаналізуйте можливості зміни концентрації і рухливості $2D$ електронів у них.
15. Дайте визначення польового транзистора, охарактеризуйте його енергетичну діаграму та її трансформації під впливом потенціалу затвора.
16. Охарактеризуйте процес формування $2D$ електронного газу в інверсійному каналі польового транзистора та проаналізуйте можливості впливу на концентрацію двовимірного електронів у ньому.
17. Поясніть, чому і як систему “затвор – підзатворний шар SiO_2 – канал $2D$ електронів” можна розглядати як плоский конденсатор і яку функцію у формуванні такого конденсатора відіграє кожен із зазначених елементів транзистора.
18. Зробіть порівняльний аналіз процесів формування $2D$ електронного газу на гетеропереході, в одновимірній потенціальній ямі та в інверсійному каналі польового транзистора.

КОМПОЗИЦІЇ ДВОВИМІРНИХ СТРУКТУР: НАПІВПРОВІДНИКОВІ НАДГРЯТКИ

У попередньому розділі ми розглянули питання окремих дискретних двовимірних структур — квантових шарів. Тепер перейдемо до питання про структури, які отримують комбінацією великої кількості квантових шарів, послідовно нарощених один на одного в напрямку, перпендикулярному до їхньої площини, — до питання про так звані надгратки.

Структура типу надгратки — це штучне утворення. Існування передбачає існування щонайменше двох обов'язкових компонентів — природної кристалічної ґратки у межах кожного окремо взятого шару надгратки і штучної надструктури, яка формується певною послідовністю різних за властивостями шарів надгратки й основною вимогою до якої є періодичність штучного потенціалу, що формується цими шарами. Між природним періодичним потенціалом кристалічних ґраток шарів (складових частин надгратки) і штучним періодичним потенціалом надструктури, яка формує надгратку, є дві принципові відмінності: перший є тривимірним, останній — одновимірним; величина періоду природного потенціалу ґратки є порівняно малою (одиниці ангстремів), період штучного потенціалу надгратки — значно більший (сотні — тисячі ангстремів).

Схематично структура, яку називають надграткою, показана на рис. 6.1. У надгратках, які нині вирощують, реально кількість їхніх шарів становить щонайменше декілька сотень. Товщини шарів A і B d_A і d_B , що формують надгратку, як правило, різні. Але у добрих надгратках товщини однотипних шарів повинні бути однаковими. Розкид значень товщини шарів призводить до того, що в межах кожного окремо взятого шару надгратки енергетичний спектр носіїв заряду квантується по-різному, що за істотного розкиду їхніх структурних параметрів призведе до того, що надгратка просто перетвориться на неоднорідну структуру, в якій вільні носії заряду локалізуються у певних шарах, в яких виникають найглибші потенціальні ями.

періодом кристалічної ґратки, який визначає розмір зон Бріллюена вихідного кристала.

З іншого боку, відомо, що під час руху вільного носія заряду у кристалі виникає невизначеність його енергії, зумовлена скінченним значенням часу релаксації τ у процесах розсіювання – $\hbar/E\tau$. Якщо ця невизначеність перевищуватиме зазор між мінізонами дозволених енергій, носій заряду не локалізуватиметься в межах окремо взятої мінізони. У такому разі поява періодичної надбудови не приведе до появи нових фізичних властивостей штучної багаточислової структури, а отже, не буде підстав говорити про надґратку. Це накладає обмеження зверху на товщину шарів, які формують надґратку. Математично це обмеження може бути сформульоване наочніше так: для того, щоб проявлявся мінізонний характер енергетичного спектра надґраток, період надґратки d повинен бути меншим за довжину вільного пробігу носіїв заряду l .

З іншого боку, надґратка не може бути сформована, якщо в межах окремо взятого шару не сформована його тривимірна кристалічна ґратка. Це накладає обмеження на товщину шарів надґратки знизу – вона повинна бути не меншою за період ґратки a кристалів тих напівпровідників, які формують надґратку.

Враховуючи вищесказане, можна дати таке визначення надґратки: *надґратка* – це періодична послідовність шарів різних напівпровідників, нарощених один на одного у напрямку, перпендикулярному до площини шарів, товщина яких більша за період їхньої кристалічної ґратки, але менша за довжину вільного пробігу носіїв заряду.

Шари, що формують надґратку, можуть відрізнятися або хімічним складом, або характером легування (типом провідності), або тим та іншим одночасно.

Надґратки, утворені періодичною послідовністю двох напівпровідників різного хімічного складу, називають композиційними надґратками, або надґратками з гетероструктурами.

Надґратки, утворені періодичною послідовністю шарів одного і того ж напівпровідника n - і p -типу провідності, отриманих легуванням різними домішками, з можливими бездомішковими (i) прошарками між ними, називають легованими надґратками, або *nipi*-структурами.

Комбінуючи зміни хімічного складу шарів, що контактують між собою, і їхнє легування, отримують композиційні леговані надґратки.

Додаючи до двох напівпровідників третій, четвертий чи більше і нарощуючи їх шари з певною періодичністю, одержують так звані політипні надгратки.

Можливі й інші типи надграток, наприклад, надгратки з напруженими шарами, напівмагнітні надгратки тощо.

6.1. ПРОСТОРОВА СТРУКТУРА НАДГРАТОК

Найбільш важливою ознакою надгратки як структури є наявність штучно створеного одновимірного періодичного потенціалу. Тому найпершим питанням, яке вимагає відповіді під час розгляду надграток, є питання про фізичну природу цього потенціалу.

Коли надгратка формується на гетероструктурах, тобто за рахунок квантових шарів різного хімічного складу, то з погляду можливості вільного руху електрона такі шари відрізняються значеннями заборонених для електрона смуг енергій у різних напівпровідниках. Внаслідок цього на кожному гетероконтакті виникають розриви у розташуванні усіх характеристичних енергетичних зон напівпровідників на просторовій енергетичній діаграмі надгратки. Оскільки ці розриви періодично повторюються, вони і формують одновимірний періодичний потенціал композиційної надгратки.

Як зазначалося в п. 5.3, взаємне розташування енергетичних зон різних напівпровідників одних по відношенню до інших на шкалі енергій характеризують за допомогою спорідненості матеріалу до електрона χ . Внаслідок відмінностей у спорідненості до електрона і ширині заборонених зон різних напівпровідників на гетеромежах, що формують надгратку, виникають розриви у розташуванні дна зони провідності й вершини валентної зони шарів, що контактують. Величину цих розривів можна виразити так: С зона — $\Delta E_C = E_C^2 - E_C^1 = \chi_1 - \chi_2$, V зона — $\Delta E_V = E_V^2 - E_V^1 = \chi_1 + E_g^1 - \chi_2 - E_g^2 = \Delta E_C + \Delta E_g$. У цих співвідношеннях χ_1 , χ_2 — спорідненості до електрона і ширини заборонених зон шарів 1 і 2, що контактують, E_g^1 , E_g^2 — енергетичне положення країв їх С і V зон, E_g —

Залежно від співвідношення між характеристичними параметрами шарів надгратки ΔE_C і ΔE_g можуть мати один і той самий або різні знаки. Якщо розриви ΔE_C і ΔE_g мають протилежні знаки, тобто заборонена зона вузькощільного напівпровідника повністю

розміщена на фоні забороненої зони широкощільного напівпровідника, то такі надґратки називають контраваріантними, або надґратками I типу. Схематично контраваріантна надґратка показана на рис. 6.2.

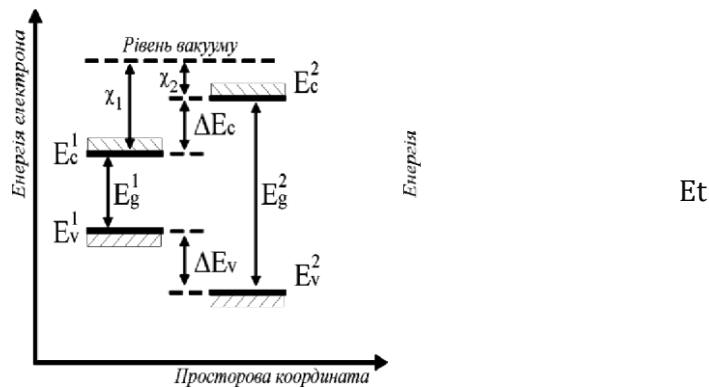


Рис. 6.2. Контраваріантна надґратка. Розташування кра“і”в зони провідності і валентної зони щодо рівня електрона у вакуумі у матеріалах до встановлення фізичного контакту між ними (ліворуч) і в композиційній контраваріантній надґратці (праворуч). Пояснення позначень — у тексті

Якщо у межах окремо взятого шару надґратки його енергетичні характеристики не змінюються, то на просторовій енергетичній діаграмі надґратки це відповідало б незалежному від координати положенню абсолютних екстремумів валентної зони і зони провідності. Якщо гетерокontakt є різким, то на цій самій діаграмі перехід між шарами здійснюється стрибкоподібно, що відповідало б вертикальним ділянкам залежності енергії від координати. За таких умов одновимірний періодичний потенціал композиційної надґратки добре апроксимується послідовністю прямокутних потенціальних ям і бар’єрів.

Оскільки на енергетичній діаграмі енергія носіїв заряду різного знака відраховується у взаємно протилежних напрямках — електронів знизу вгору, а дірок зверху вниз, — то шари вузькощільного напівпровідника у контраваріантній надґратці є потенціальними ямами як для електронів, так і для дірок. Відповідно широкощільний напівпровідник відіграє роль потенціального бар’єра для носіїв заряду обох знаків. Це означає, що у контраваріантній надґратці вільні електрони і дірки просторово суміщені в шарах вузькощільного напівпровідника.

Якщо співвідношення спорідненостей до електрона і ширин заборонених зон шарів надГратки, що контактують, таке, що краї С і У зон одного напівпровідника розміщені вище на шкалі енергій стосовно аналогічних характеристик другого напівпровідника, то розриви DE_C і E_V енергетичних зон напівпровідників, що контактують, мають один і той самий знак. Такі надГратки називають коваріантними, або надГратками II типу. У цій ситуації можливі два різні випадки.

В одному випадку вершина валентної зони напівпровідника з меншою спорідненістю до електрона розташовується на фоні забороненої зони напівпровідника з більшою $-x$. Інакше кажучи, заборонені зони шарів надГратки, що контактують, частково перекриваються. Схематично такий варіант коваріантної надГратки показано на рис. 6.3.

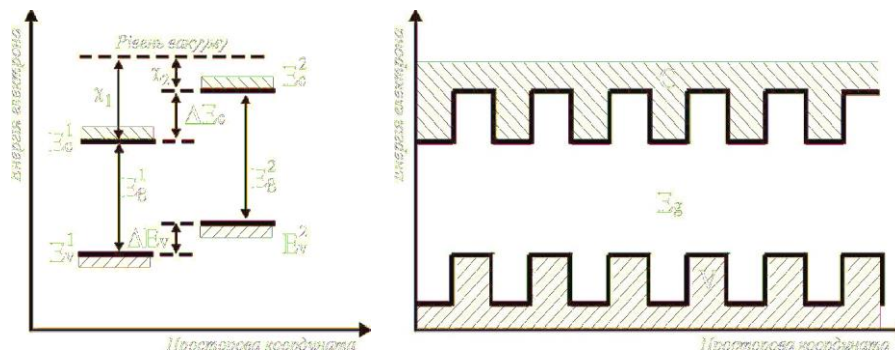


Рис. 6.3. Коваріантна надГратка з частковим перекриттям заборонених зон шарів, що контактують

В іншому разі вершина валентної зони напівпровідника з меншою спорідненістю до електрона розташовується на фоні енергій зони провідності напівпровідника з більшою спорідненістю до електрона. Тоді заборонені зони шарів надГратки, що контактують, не перекриваються зовсім. Схематично такий варіант коваріантної надГратки показано на рис. 6.4.

Незважаючи на те, що надГратки, зображені на рис. 6.3 і 6.4, належать до одного типу, між ними є принципова відмінність. Вона стосується рівня концентрації вільних носіїв заряду в надГратках. У надГратці, показаній на рис. 6.3, енергія дозволених станів зони провідності більша за енергію станів валентної зони. Це означає, що у такій надГратці перехід електрона із зв'язаного стану валентної зони будь-якого шару у вільний стан зони провідності можливий тільки за рахунок активаційного процесу (вимагає затрати енергії). Крім того,

якщо такий перехід здійснюється між абсолютним максимумом валентної зони та абсолютним мінімумом зони провідності шарів надгратки, він додатково повинен супроводжуватися ще й тунелюванням електрона, оскільки у коваріантних надгратках ці абсолютні екстремуми енергетичного спектра напівпровідників, що контактують, просторово розділені. Внаслідок цього за $T \rightarrow 0$ К концентрація і вільних електронів, і вільних дірок у таких надгратках теж прямуватиме до нуля. Стан з нульовою концентрацією вільних носіїв заряду за нульової температури характерний для напівпровідника, тому такі коваріантні надгратки називають напівпровідниковими.

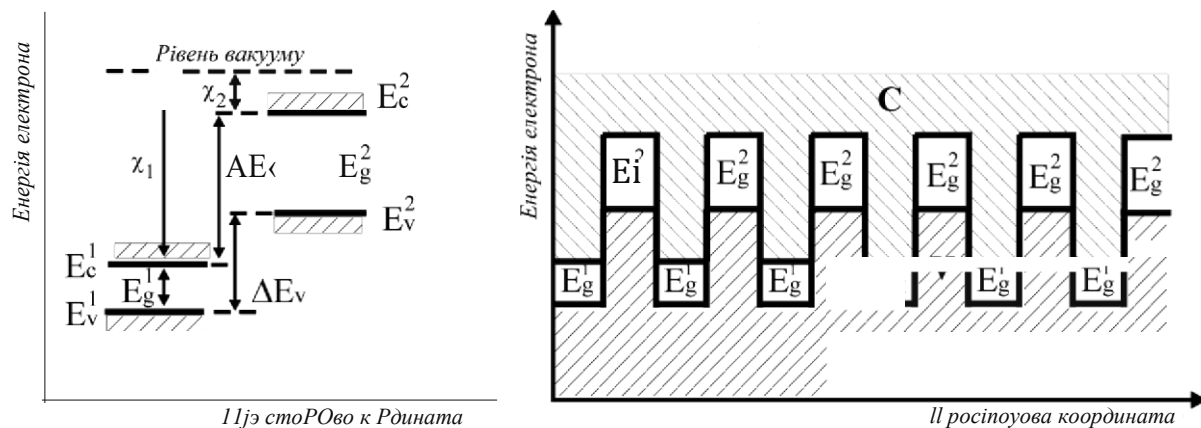


Рис. 6.4. Коваріантна надгратка за відсутності перекриття заборонених зон шарів, що контактують

У надгратці, показаній на рис. 6.4, ситуація принципово інша. Енергія квантових станів поблизу вершини валентної зони шарів 2 надгратки більша за енергію квантових станів поблизу дна зони провідності шарів 1. Відповідно стан надгратки, коли її валентна зона повністю заповнена, а зона провідності порожня, буде енергетично не вигідним. У такій ситуації частина електронів із зв'язаних станів V зони шарів 2, які розміщені високо на шкалі енергій, безактиваційно (без затрат енергії) переходитиме у вільні квантові стани C зони шарів 1, які розташовані нижче на цій шкалі. У результаті у такій надгратці навіть за 0 К виникатиме порівняно висока концентрація вільних електронів і дірок, просторово розділених між різними шарами надгратки. Вона буде більшою, ніж у типових напівпровідниках, але меншою, ніж у типових металах. Тому такі надгратки називають напівметалевими коваріантними надгратками.

Оскільки у коваріантній надгратці розриви C і V зон мають однаковий знак, то потенціальними ямами і бар'єрами для вільних

електронів і дірок в ній є шари різних напівпровідників. Це означає, що у таких надґратках вільні електрони і дірки просторово розділені між різними шарами надґратки. Форма потенціальних ям і бар'єрів, як і для контраваріантних надґраток, у коваріантних надґратках за вищеписаних умов близька до прямокутної.

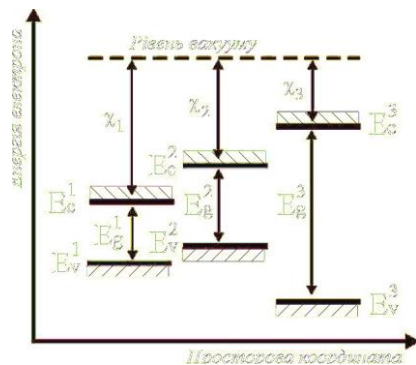


Рис. 6.5. Політипна трикомпонентна надґратка

Посиднання коваріантних і контраваріантних надґраток дає політипні надґратки. Політипна надґратка є, щонайменше, трикомпонентною системою, у якій шари, що утворюють надґратку II типу, доповнюються широкощілинним напівпровідником, який з кожним із двох попередніх шарів утворює надґратку I типу. Схематично політипну трикомпонентну надґратку показано на рис. 6.5. Як і у попередніх композиційних надґратках, у політипних надґратках потенціальні ями і бар'єри можна вважати прямокутними.

6.2. ЛЕГОВАНІ НАДҒРАТКИ

На відміну від композиційних, леговані надґратки виготовляють на базі фіксованого напівпровідника почерговим легуванням під час нарощування тонких квантово-розмірних шарів напівпровідника донорними та акцепторними домішками. Макроскопічні параметри напівпровідника, серед яких і заборонена зона, за низьких рівнів легування не змінюють своїх значень. Тому формування одновимірного періодичного потенціалу легованої надґратки не пов'язано зі зміною ширини забороненої зони, як у разі композиційних надґраток. Першопричиною його формування є кулонівський потенціал іонізованих домішок.

Щоб з'ясувати механізм формування одновимірного періодичного потенціалу легованої надгратки, розглянемо просторову енергетичну діаграму легованого напівпровідника з шириною забороненої зони E_g (рис. 6.6). На цій діаграмі донорні рівні домішок E_d розташовуються під дном зони провідності E_c (рис. 6.6, а), а акцепторні E_a — над вершиною валентної зони E_v (рис. 6.6, б).

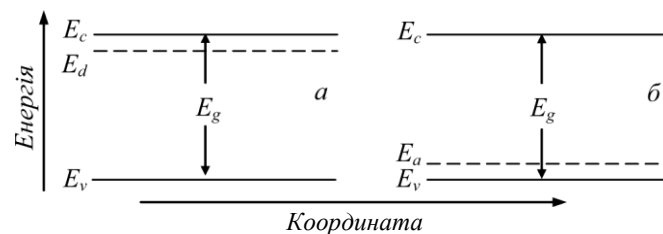


Рис. 6.6. Просторова енергетична діаграма напівпровідника, легованого донорними (а) й акцепторними (б) домішками

За відсутності зовнішніх впливів електрон у легованому донорами напівпровіднику може або міститися на донорному енергетичному рівні, або термічно збуджуватися в дозволені стани зони провідності. Відповідно у легованому акцепторами напівпровіднику електрон може перебувати або у зв'язаному стані у валентній зоні, або термічно збуджуватися на акцепторні рівні. Відповідно до цього за температури 0 К усі донорні рівні зайняті електронами, а всі акцепторні рівні вільні.

Ситуація кардинально змінюється, коли леговані донорами й акцепторами шари напівпровідника привести у фізичний контакт. На енергетичній шкалі донорні рівні легувальних домішок розташовуються вище від акцепторних. Оскільки будь-яка система завжди прямує до стану з мінімальною енергією, то електрони безактиваційно, без затрат енергії, переходитимуть з донорних центрів на акцепторні в сусідніх шарах надгратки. В результаті у легованій надгратці виникають шари з позитивно і негативно зарядженими домішковими центрами, які періодично чергуються.

Позитивно заряджений донор притягує електрон, а тому енергія, яку необхідно затратити, щоб перевести електрон з дна зони провідності, легованого донорами шару надгратки, на рівень вакууму, зростає щодо нелегованого напівпровідника. Це означає, що в легованих донорами шарах надгратки спорідненість матеріалу до електрона χ зростає. Відповідно до цього дно зони провідності таких

шарів на енергетичній діаграмі надгратки опускається вниз відносно рівня, який відповідає нелегованому матеріалу.

У легованих акцепторами шарах надгратки ситуація зворотна. Іонізований акцептор має негативний заряд, тобто відштовхує електрон. Це спричиняє зменшення спорідненості до електрона у шарах надгратки, легованих акцепторами, а отже, підняття дна зони провідності на шкалі енергій.

Почергова зміна шарів, легованих то донорами, то акцепторами, приводить до почергових коливань під дією кулонівського потенціалу іонізованих домішок положення дна зони провідності напівпровідника на просторовій енергетичній діаграмі надгратки. Оскільки в кожній локальній точці легованої надгратки ширина забороненої зони одна і та сама, то в такт змінам положення краю зони провідності напівпровідника змінюватиметься і положення краю його валентної зони. Сумарно це і формуватиме остаточний вигляд результуючого одновимірного періодичного потенціалу легованої надгратки, першопричиною виникнення якого в такий спосіб є кулонівський потенціал іонізованих домішок.

В ідеальному випадку (крім спеціальних видів легування) можна вважати, що кожний індивідуальний шар легованої надгратки легований рівномірно, а перехід від шару до шару надгратки є доволі різким. Який вигляд матиме одновимірний періодичний потенціал такої надгратки?

Якщо розглядати формування кулонівського поля, яке діє з боку іонізованих домішкових центрів на електрон, то притягання останнього буде максимальним у центрі шару, легованого донорами. Відповідно у центрі шару, легованого акцепторами, максимальним буде відштовхування електрона. На границі шарів вплив донорів та акцепторів на електрон взаємно компенсується, тому тут ситуація буде фактично такою самою, як у нелегованому напівпровіднику. Наведені якісні міркування свідчать про те, що, на відміну від композиційних надграток, леговані надгратки не можуть характеризуватися одновимірним періодичним потенціалом у вигляді послідовності прямокутних ям і бар'єрів.

Вигляд потенціального рельєфу легованої надгратки, який створюється іонізованими домішками, можна знайти, розв'язавши рівняння Пуассона:

$$\frac{d^2 U(z)}{dz^2} = \frac{4\pi e^2}{\epsilon} [N_d(z) - N_p(z)], \quad (6.1)$$

де $U(z)$ — потенціальна енергія електрона в надгратці, $N_d(z)$ — концентрація іонізованих донорів та акцепторів відповідно у перпендикулярній до осі надгратки площині з координатою z , ϵ — статична діелектрична проникність матеріалу надгратки.

Щоб розв'язати рівняння (6.1), необхідно задати граничні умови. Відповідно до вищесказаного, вони можуть бути сформульовані так: посередині легованих донорами чи акцепторами шарів одновимірне потенціальне поле надгратки повинно мати екстремуми.

Виберемо початок відліку координати вздовж осі надгратки періоду d посередині шару n -типу провідності. Тоді гранична умова для розв'язання рівняння Пуассона в межах цього шару набуває вигляду

$$\left. \frac{dU(z)}{dz} \right|_{z=0} = 0 \quad (6.2)$$

а у межах шару надгратки, легованого акцепторами — вигляду

$$\left. \frac{dU(z)}{dz} \right|_{z=d/2} = 0 \quad (6.3)$$

Найпростіший вид легової надгратки — це вид однорідно легованих шарів, коли в межах шару, легованого донорами, $N_d(z) = \text{const}$, а у межах шару, легованого акцепторами, $N_a(z) = \text{const}$. За таких умов інтегрування рівняння Пуассона (6.1) дає квадратичний у межах кожного легованого шару розв'язок $U(z)$:

$$U(z) = \begin{cases} \frac{2\pi e^2 N_d}{\epsilon} \frac{z^2}{2}, & |z| \leq \frac{d_n}{2} \\ 2U_0 - \frac{2\pi e^2 N_a}{\epsilon} \left(\frac{d}{2} - |z| \right)^2, & \frac{d_n}{2} < |z| \leq \frac{d_p}{2} \end{cases} \quad (6.4)$$

де d_n — товщина шару надгратки електронної провідності; d_p — товщина шару діркової провідності; $d = d_n + d_p$ — період надгратки.

У розв'язку (6.4) — це амплітуда $U(z)$:

$$U_0 = \frac{\pi e^2}{4\epsilon} (N_d d^2 + N_a d^2). \quad (6.5)$$

Отже, з розв'язку рівняння Пуассона випливає, що добрим наближенням для одновимірного періодичного потенціалу легової надгратки є наближення потенціальних ям і бар'єрів, які в околі

максимумів і мінімумів потенціального рельєфу мають параболічну форму і плавно переходять один в інший на межі легованих шарів.

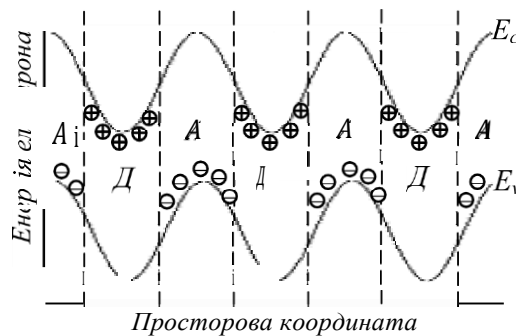


Рис. 6.7. Енергетичний профіль легованої надґратки:

А — шари, леговані акцепторами; Д — шари, леговані донорами; “—” — енергетичні рівні іонізованих акцепторів; “+” — енергетичні рівні іонізованих донорів; E_c — дно зони провідності; E_v — Вершина валентної зони

Схематично енергетична діаграма легованої надґратки, яка визначається співвідношенням (6.4), показана на рис. 6.7. Як бачимо, абсолютні екстремуми валентної зони і зони провідності легованої надґратки відповідають різнотипним її шарам, тобто заборонена зона легованої надґратки є непрямою у реальному просторі. Це означає, що у легованих надґратках вільні електрони і вільні дірки просторово розділені між різнотипними шарами надґратки — електрони локалізуються у шарах, легованих донорами, дірки — у шарах, легованих акцепторами. У цьому плані леговані надґратки подібні до композиційних коваріантних надґраток.

Іншою особливістю легованих надґраток є те, що відстань між енергетичним положенням абсолютних мінімумів зони провідності та абсолютних максимумів валентної зони надґратки на просторовій енергетичній діаграмі є меншою за ширину забороненої зони базового нелегованого матеріалу. Більше того, оскільки значення модулюючого періодичного потенціалу легованої надґратки можна змінювати, змінюючи рівень легування шарів та їхню товщину, то, задаючи ті чи інші технологічні умови нарощування шарів і їхнього легування, можна цілеспрямовано змінювати розмір енергетичної щілини легованої надґратки аж до нульового і навіть від’ємного значення.

6.3. КОМПОЗИЦІЙНІ ЛЕГОВАНІ НАДЁРАТКИ

До дуже цікавих фізично і важливих практично наслідків приводить поєднання у межах однієї структури композиційних і легованих надг'раток. Легування може бути двояким: однорідним, коли легуються і широкощілинний, і вузькощілинний напівпровідники, або модульованим, коли легується тільки широкощілинний напівпровідник — напівпровідник, який створює потенціальний бар'єр для носіїв заряду.

Що цікавого відбувається у такому разі і чому?

Розглянемо напівпровідник, легований донорною домішкою. У такому напівпровіднику за скінченних температур донорні центри постачатимуть ту чи іншу кількість електронів у зону провідності. У результаті вільні електрони й іонізовані центри, які їх породили, розміщуватимуться в одній і тій самій області простору. Внаслідок цього перші під час свого руху ефективно (особливо за низьких температур) розсіюються на останніх, що в результаті призводить до зменшення рухливості вільних електронів.

Ситуація може змінитися, якщо один напівпровідник буде контактувати з іншим. Усе залежатиме від взаємного енергетичного розташування донорного рівня у першому напівпровіднику і дна зони провідності у другому. Якщо дно на шкалі енергій виявиться нижчим за рівень, то електрони з донорних станів в першому напівпровіднику перетікатимуть у зону провідності другого напівпровідника. Внаслідок цього перший напівпровідник збіднюється на вільні носії, а другий — збагачується. Іонізовані донорні центри і породжені ними вільні електрони просторово розділяються, внаслідок чого інтенсивність розсіювання електронів на іонізованих домішках значно зменшується. Це зумовлює значне зростання рухливості носіїв заряду у тому інтервалі концентрацій і температур, де механізм домішкового розсіювання домінує.

Саме зазначені позитивні моменти у поведінці електронів у шарах різних легованих напівпровідників, які безпосередньо контактують, використовуються для створення композиційних легованих надг'раток. Вони проявляють себе і в однорідно легованих надг'ратках, оскільки концентрація вільних носіїв заряду в шарах, де останні локалізуються, перевищує концентрацію іонізованих домішок у цих самих шарах, і в модульовано легованих надг'ратках, де домішки і породжувані ними носії просторово розділені, але у разі

останніх ефект підвищення рухливості вільних носіїв заряду набагато сильніший. Це пов'язано з тим, що у модульовано легованих надґратках можна створити високу густину вільних носіїв заряду в квантових ямах, не формуючи там донорних центрів – центрів розсіювання.

Очевидно, що потенціальний рельєф композиційної легованої надґратки повинен поєднувати основні принципові риси як одновимірного періодичного потенціалу композиційної надґратки (тобто розриви в положенні енергетичних зон на гетеромежах), так і вигини координатних профілів дна зони провідності і вершини валентної зони у межах шарів, як у легованих надґратках. Оскільки характер викривлень координатних залежностей положень абсолютних екстремумів C і V зон композиційної легованої надґратки визначається ефектами кулонівської взаємодії між вільними носіями заряду й іонізованими домішковими центрами та екрануванням кулонівських потенціалів, як і у разі легованих надґраток, він повинен бути таким, щоб відтворити зонну діаграму легованої надґратки, якщо ліквідувати розриви, викликані зміною хімічного складу шарів. У результаті енергетичні діаграми композиційних легованих надґраток набувають вигляду, показаного на рис. 6.8 і 6.9.

Як бачимо, викривлення положення країв енергетичних зон на просторовій енергетичній діаграмі надґраток у межах шарів широкощільного і вузькощільного напівпровідників (з тих самих причин, що й у разі легованих надґраток і модульовано легованих потенціальних ям) мають протилежні напрямки – край зони провідності у центрі шару широкощільного напівпровідника прогинається вниз, а вузькощільного – піднімається вгору. Вигини країв відповідних валентних зон у межах кожного шару мають аналогічний характер, оскільки, як вже наголошувалось, легування може спричинити викривлення енергетичних зон, але не зміну ширини забороненої зони напівпровідника. Передусім мається на увазі, що легування є слабким і не зумовлює появи домішкових зон, які можуть перекриватися із зонами дозволених енергій напівпровідника, чи хвостів густини станів у забороненій зоні.

Підсумовуючи, можемо сказати, що композиційні леговані надґратки – це надґратки, які поєднують переваги надґраток композиційних і легованих. Від композиційних надґраток зберігається насамперед можливість формування різкої атомарно гладкої границі між шарами, від легованих надґраток – можливість у доволі широких

межах змінювати концентрацію вільних носіїв заряду, а за оптимально підбраного способу легування ще й збільшувати їхню рухливість.

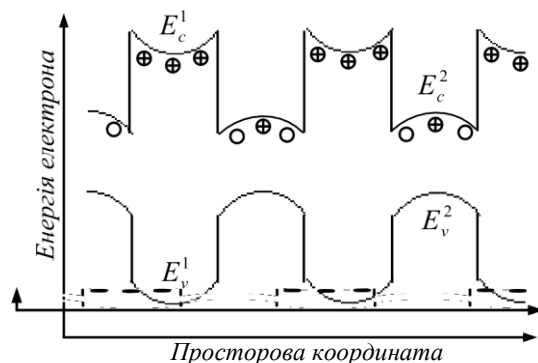


Рис. 6.8. Енергетичний профіль композиційно-ї однорідно легуваної надґратки. E_c і E_v — екстремуми C і V зон першого (1) і другого (2) напівпровідників відповідно. Енергетичні рівні донорів: “+” — іонізованих; чисте коло — неіонізованих

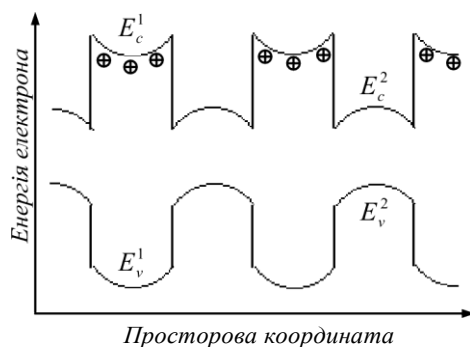


Рис. 6.9. Енергетичний профіль композиційно-ї модульовано-легованої надґратки. Позначення ті самі, що на рис. 6.8

Останнє можна особливо ефективно забезпечити, якщо легувати не всі шари надґратки, а тільки ті, які є потенціальними бар'єрами для вільних носіїв заряду, тобто здійснювати так зване модульоване легування. Ситуація, коли один і той самий тип шарів надґратки є одночасно потенціальним бар'єром і для електронів, і для дірок, реалізується у разі контраваріантних композиційних надґраток, тому саме такі композиції найдоцільніше поєднувати з легуванням.

6.4. ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА НАДГ'РАТОК

Формування енергетичного спектра надг'раток, як і формування енергетичного спектра кристала, можна розглядати у двох різних аспектах, залежно від того, яке наближення для розв'язання задачі вибрати як нульове. Якщо за нульове наближення вибрати електрон у потенціальних ямах, із одновимірної періодичної послідовності яких формуються надг'ратки, можна отримати аналог теорії сильно зв'язаного електрона в застосуванні до надг'ратки. Якщо ж за нульове вибрати наближення вільного електрона в зоні провідності, розглядаючи одновимірне періодичне поле надг'ратки як збурення, можна одержати аналог теорії слабо зв'язаного електрона для надг'ратки. І те, й інше наближення ведуть до одного і того самого результату — мінізонного енергетичного спектра надг'раток.

Мінізонний енергетичний спектр надг'раток

Проаналізуємо спочатку формування енергетичного спектра електронів у надг'ратках під кутом зору наближення сильно зв'язаного електрона, оскільки це наближення є особливо наочним. У цьому наближенні у разі розв'язування рівняння Шредінгера для електрона в одновимірному, періодичному вздовж осі OZ надг'ратки, полі $U(z)$ з періодом d

$$\begin{aligned} H \psi(z) &= E \psi(z) \\ H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + U(z) \end{aligned} \quad (6.6)$$

розв'язок рівняння для окремо взятої потенціальної ями вважається відомим.

Відомо, що в окремо взятій потенціальній ямі енергетичний спектр електронів у напрямку обмеження їхнього вільного руху є дискретним. Ми знаємо також, що хвильова функція електрона в ямі (якщо яма не є нескінченно глибокою) не обривається на краю, а експоненційно спадає з відстанню z від стінок ями за законом

$$\Psi = \text{const} \cdot e^{-\chi z}, \quad (6.7)$$

де

$$\chi = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar} \quad (6.8)$$

E — енергія електрона; U_p — глибина потенціальної ями.

Експоненційний характер спадання хвильової функції веде до того, що при наближенні потенціальних квантових ям одна до одної хвильова функція електрона однієї ями починає захоплювати область простору, що вже належить сусідній ямі. Оскільки це справедливо для будь-якої пари ям, то звідси випливає, що електрон може бути знайдений з деякою ймовірністю у будь-якій ямі — ями обмінюються електронами. Зрозуміло, що обмін переважно відбувається тільки між найближчими сусідами. Іншими словами, дві будь-які ями обмінюються електронами завдяки послідовним обмінам сусідніх ям. Як результат, під час формування надгратки електрони не локалізуються в окремих квантових ямах, а мають можливість переміщатися по надгратці від ями до ями завдяки обмінному ефекту.

Згідно з принципом Паулі в одному квантовому стані будь-якої системи не може бути більше від одного електрона. Під час формування надгратки ця заборона веде до того, що ефект обміну електронами між квантовими ямами зумовлює розщеплення дискретних енергетичних рівнів електронів окремих квантових ям у вузькі енергетичні смуги. Ці смуги в енергетичному спектрі носіїв з'являються в надгратках називають дозволеними енергетичними мінізонами надграток. Оскільки надгратка є стабільною структурою і повинна володіти меншою енергією, ніж така сама кількість ізольованих потенціальних ям, то квантові енергетичні рівні у мінізонах розщеплюються так, що мінімальна енергія електрона в смузі є меншою за енергію відповідного дискретного енергетичного рівня в ізольованій потенціальній ямі.

Величина розщеплення квантового рівня електрона в потенціальній ямі в енергетичну мінізону надгратки буде тим більшою, чим сильнішим буде перекриття хвильових функцій електронів сусідніх ям. Оскільки хвильові функції електронів з відстанню спадають тим повільніше, чим меншою є величина χ , тобто чим більшим є значення енергії рівня E в ямі за глибини U_p , то ширина дозволеної для електрона мінізони виявляється тим меншою, чим нижче розташована вона на шкалі енергій.

Сказане щодо електронів буде справедливим і для дірок. Тому трансформований взаємодією потенціальних ям мінізонний

енергетичний спектр надґратки як одновимірної періодичної послідовності цих ям, з урахуванням того, що на єдиній енергетичній шкалі енергія електронів і дірок відраховується у протилежних напрямках, набуває вигляду, схематично показаного на рис. 6.10.

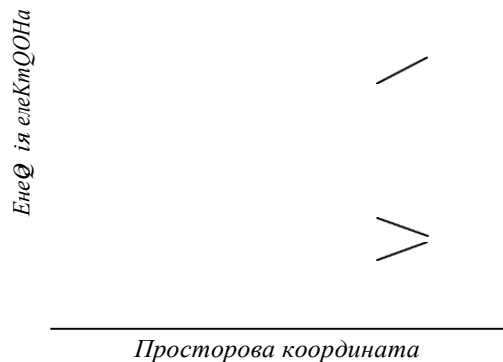


Рис. 6.10. Енергетичний мінізонний спектр надґратки:
1 — мінізони зони провідності C; 2 — мінізони валентної зони V;
£1 і £2 — ширини заборонених зон вихідних напівпровідників

Як ми вже зазначали, формування енергетичного мінізонного спектра надґраток із енергетичного спектра ізольованих потенціальних ям під час їхнього зближення за природою є аналогічним до формування зонного спектра кристала з дискретних енергетичних рівнів ізольованих атомів, коли останні утворюють періодичну структуру кристала. Відмінності мають суто кількісний характер і спричиняються тим, що період природного тривимірного періодичного потенціалу кристала є набагато меншим за період штучного одновимірного періодичного потенціалу надґратки. До того ж у природному кристалі періодичність кристалічного потенціалу є тривимірною, внаслідок чого дискретний енергетичний спектр ізольованих атомів розпадається на зонний у будь-якому просторовому напрямку, тоді як у надґратці — тільки у напрямку, паралельному до осі її росту. У напрямках, перпендикулярних до осі росту надґратки, її енергетичний спектр залишається квазінеперервним, таким, яким він є для цих напрямків у межах зони провідності і валентної зони вихідного кристала.

Реально у надґратці на мінізони дозволених і заборонених енергій розпадається не тільки той інтервал енергій квазінеперервного спектра C і V зон вихідного напівпровідника, який відповідає значенням енергій від дна до вершини потенціальної ями,

а набагато ширша смуга енергій валентної зони і зони провідності (за деяких кількісних характеристик потенціальних ям і бар'єрів — можливо, й увесь діапазон енергій цих зон). Щоб підкреслити цей факт, мінізони енергій надг'ратки поділяють на так звані підбар'єрні і надбар'єрні. Останнє й фіксує ту обставину, що мінізони надг'ратки виникають не тільки у діапазоні значень енергії зони провідності і валентної зони вихідних напівпровідників, які відповідають потенціальній ямі, але і за вищих її значень. Інша річ, що, починаючи з деякого рівня енергії, відповідні мінізони можуть перекриватися і утворювати в такий спосіб неперервний енергетичний спектр, подібно до того, як формується енергетична структура металу. Але це не порушує загального принципу, а тільки відображає той факт, що остаточний результат визначається дією конкретних фізичних параметрів, які характеризують вихідні матеріали і надг'ратку загалом.

Виникнення надбар'єрних мінізон надг'ратки неможливо зрозуміти в наближенні квазізв'язаного електрона, тобто у межах трансформації енергетичного спектра потенціальних ям під час їхнього об'єднання в надг'ратку. Для цього потрібно розглянути загальнішу задачу трансформації енергетичного спектра вільного електрона зони провідності чи вільної дірки валентної зони тривимірного кристала під впливом одновимірного періодичного потенціалу надг'ратки. Інакше кажучи, у такому разі придатнішим для розгляду є наближення слабо зв'язаного електрона.

У наближенні слабо зв'язаного електрона для надг'ратки за нульове наближення береться розв'язок рівняння Шредінгера для вільного електрона зони провідності вихідного кристала

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi(r) + 2m(E - V(r))\psi(r) &= 0 \\ H &= \frac{p^2}{2m} + V(r) \end{aligned} \quad (6.9)$$

де $V(r)$ — потенціальна енергія електрона у кристалі, яка є періодичною з періодом ґратки кристала a . Потенціальна енергія періодичного поля надг'ратки з періодом $d^* + a$ $U(z) = U(z+d)$ розглядаються як збурення.

У першому порядку теорії збурень поправка до енергії електрона $E'(k)$ визначається діагональним матричним елементом оператора збурення

$$E'(k) = U_k = \int_{-L/2}^{L/2} \psi_k^0(z) U(z) \psi_k^0(z) dz = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} U(z) dz = \langle U \rangle \quad (6.10)$$

і дорівнює усередненому по довжині надгратки значенню потенціальної енергії L , тобто приводить до зміщення, яке не залежить від k .

У другому порядку теорії збурень для більшості станів поправка до енергії електрона практично дорівнює нулю. Але існують стани, для яких наявність періодичного за координатою збурення $U(z) = U(z+d)$ з періодом d приводить до поправок до енергії і хвильової функції, що перетворюються на нескінченність. Фізично це означає, що такі стани вироджуються. Вони відповідають значенням хвильового числа k , кратним до значення π/d . У цих точках, які є границями зон Бріллюена надгратки, енергія електрона зазнає розривів величиною $2C_d$, де C_d — коефіцієнт розкладу функції $U(z)$ у ряд Фур'є. Розрив у спектрі енергії електронів у надгратці веде до виникнення заборонених зон на фоні енергій, які належали зоні провідності незбуреного потенціалом $U(z)$ кристала — виникає мінізонний енергетичний спектр надгратки. Ширина дозволених мінізон енергії буде тим меншою, а ширина заборонених зон тим більшою, чим нижче ці зони розташовані на шкалі енергій. Схематично утворення енергетичних мінізон зони провідності надгратки показано на рис. 6.11.

Величина періоду потенціального поля кристалічної структури визначає розмір зон Бріллюена в k -просторі. Оскільки період надгратки d набагато більший за період тривимірного кристала a , то для напрямку, паралельного до осі надгратки, розмір першої зони Бріллюена надгратки по k від $-1/d$ до $1/d$ значно менший від розмірів першої зони Бріллюена $[-\pi/a, \pi/a]$ вихідного кристала. Цю зону називають першою мінізоною Бріллюена надгратки. У межах першої мінізони Бріллюена надгратки зібрані усі фізично нееквівалентні стани надгратки, так само, як у межах першої зони Бріллюена кристала зібрані усі його фізично нееквівалентні стани.

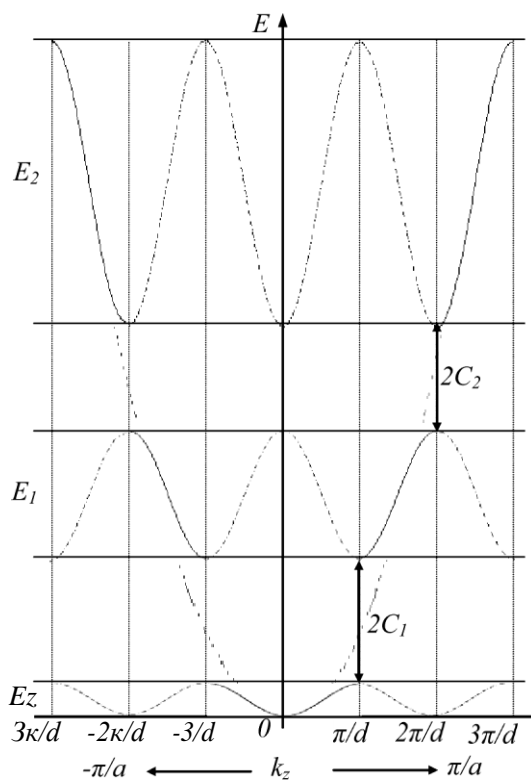


Рис. 6.11. Утворення енергетичних мінізон у С зоні кристала з періодом a під впливом одновимірного потенціалу надґратки з періодом d . Штрихова лінія — параболічна залежність $E(k_z)$ у вихідному кристалі

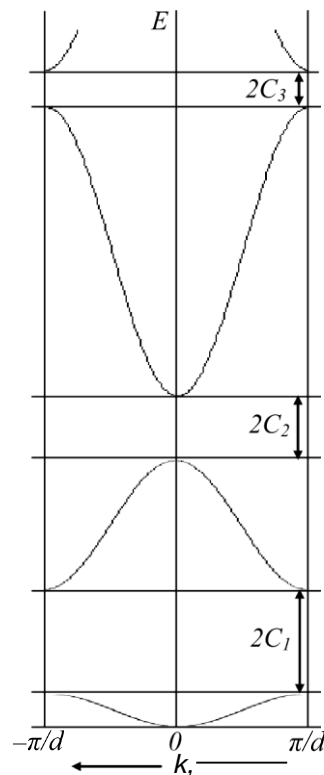


Рис. 6.12. Спектр енергій електронів у першій мінізоні
|Еіллюена
HEI**Oa KLI

Оскільки потенціальне поле надґратки $U(z)$ періодичне з періодом d , залежність енергії електрона від хвильового числа $E(k_j)$ в межах кожної дозволеної мінізони енергій також є періодичною функцією з періодом $2\pi/d$, тобто

$$E(k, +2\pi/d) = E(k). \quad (6.11)$$

Періодичність функції $E(k)$ дає змогу встановити її вигляд для будь-якого інтервалу зміни хвильового числа k , тобто у межах будь-якої мінізони Бріллюена, якщо вигляд цієї залежності відомий у межах хоча б однієї із них. Для цього залежність $E(k)$, показану для кожної із дозволених енергетичних мінізон суцільними лініями на рис. 6.11, необхідно продовжити у сусідні мінізони Бріллюена праворуч і ліворуч, як це показано на тому самому рисунку пунктирною лінією. Це дає змогу зручно подати енергетичну мінізонну структуру надґратки, використовуючи тільки її першу

мінізону Бріллюена, в якій, ще раз нагадаємо, зібрані всі фізично нееквівалентні стани електрона в надґратці. Для цього ділянки залежності $E(k)$, показані суцільними лініями на рис. 6.11, можуть бути перенесені у першу мінізону Бріллюена зміщенням їх на величину, кратну до періоду $2\pi/d$ функції $E(k)$. У результаті отримаємо спектр енергії електронів у першій мінізоні Бріллюена надґратки, показаний на рис. 6.12.

Характерною особливістю мінізонного енергетичного спектра надґратки є те, що екстремуми її енергетичних мінізон у k просторі розміщені тільки в центрі або на краях мінізони Бріллюена. Такий результат є наслідком одновимірності періодичного потенціалу надґратки. У будь-яких двох сусідніх мінізонах їхні абсолютні екстремуми рознесені у k -просторі за значенням k . Цю специфіку мінізонної структури надґраток важливо пам'ятати, оскільки вона визначає багато особливостей їхніх фізичних властивостей, зокрема, специфіку внутрішньомінізонного оптичного поглинання надґраток, про яке йтиметься нижче.

ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАДҒРАТОК

Як і для будь-якої напівпровідникової кристалічної структури, важливими енергетичними характеристиками надґраток, що визначають їхні основні фізичні властивості, є закон дисперсії вільних носіїв заряду та ширина забороненої зони надґратки.

Основною особливістю закону дисперсії вільних носіїв заряду надґраток є його різка анізотропність. Оскільки одновимірний періодичний потенціал надґратки L не залежить від просторових координат x і y , рух носіїв заряду в площині $ХОУ$ залишається вільним, тому залежність енергії носіїв від компонент хвильового числа k_x і k_y залишається такою самою, як у вихідному кристалі й у найпростішому випадку — параболічною ізотропною:

$$E(k_x, k_y) \equiv E_{II}(k_{II}) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2s} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_{II}^2}{2m} \quad (6.12)$$

де $k_{II} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ — значення хвильового числа k у площині, паралельній до шарів надґратки.

Частина енергетичного спектра, пов'язана з рухом носіїв заряду перпендикулярно до площини шарів надґратки (**вздовж осі**

надґратки) $E(k_{\parallel})$ має мінізонний характер. Відмінність характеру руху носіїв заряду паралельно і перпендикулярно до шарів надґратки і спричиняє різку анізотропію закону дисперсії $E(\mathbf{k})$:

$$E(\mathbf{k}) = E(k_{\parallel}) + E(k_{\perp}) = \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m} + E_{\perp}(k_{\perp}). \quad (6.13)$$

Аналітична залежність $E_j(k_{\parallel})$ загалом визначається характером одновимірного періодичного потенціалу надґратки $U(z)$. Крім того, вона є різною для підбар'єрних і надбар'єрних мінізон у зв'язку з різною їхньою шириною.

Підбар'єрні мінізони, що утворюються з локальних станів у мінімумах потенціалу надґратки $U(z)$, мають малу ширину, що визначаються тунельною прозорістю потенціальних бар'єрів надґратки. Вони можуть бути описані у наближенні сильного зв'язку законом дисперсії

$$E(k_{\parallel}) = E_n^0 - (-1)^n A \cos k_{\parallel} d, \quad (6.14)$$

де E_n^0 — вихідний рівень електрона в квантовій ямі; $2A$ — ширина n -ї мінізони; d — період надґратки; n — квантове число, яке набуває цілих значень від нуля до максимально можливої величини N_0 .

Закон дисперсії (6.14) відповідає умові періодичності залежності енергії електрона від хвильового числа $E(k_{\parallel})$, яка задається співвідношенням (6.11). Він записаний для симетричних відносно нуля границь першої зони Бріллюена і справедливий для всього діапазону значень хвильового числа k_{\parallel} у межах зони від $-\pi/d$ до $+\pi/d$. Множник $(-1)^n$ у співвідношенні (6.14) враховує той факт, що мінімумами і максимумами енергетичних мінізон на шкалі $E(k_{\parallel})$ по чергово міняються місцями, послідовно переходячи від мінізони до мінізони. Отже, для основної ($n = 0$) і всіх парних мінізон зони провідності абсолютний мінімум енергії відповідає центру зони Бріллюена ($k_{\parallel} = 0$), а для непарних мінізон — її границям ($k_{\parallel} = \pm \pi/d$).

Значення N_0 і Δ_n , а також кількість підбар'єрних мінізон n_0 визначаються параметрами потенціалу надґратки. N_0 зростає зі збільшенням амплітуди A потенціального поля $U(z)$ і зменшенням його періоду d , а n_0 експоненційно зменшується у разі збільшення цього періоду. Кількість підбар'єрних мінізон n_0 залежить від обох параметрів одночасно і визначається так званою "потужністю" потенціалу надґратки — величиною Ad^2 .

Зважаючи на співвідношення (6.13) і (6.14), енергетичний спектр електрона у надґратці для підбар'срних мінізон графічно можна подати так, як це показано на рис. 6.13.

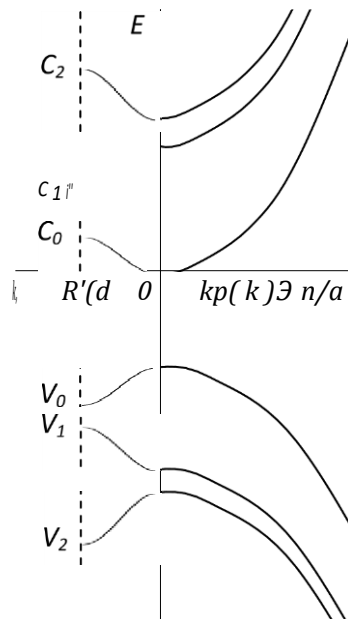


Рис. 6.13. Залежність енергії E від хвильового вектора паралельно (k_{\parallel}) і перпендикулярно (k_{\perp}) до осі росту надґратки

Як і у разі дискретизації енергетичного спектра вільної частинки в одновимірній потенціальній ямі, наявність заборонених смуг енергій у спектрі надґратки для напрямку k перпендикулярно до шарів надґратки ще не означає, що для електрона зони провідності чи дірки валентної зони з'являються додаткові смуги заборонених енергій, оскільки в двох інших напрямках, паралельних до шарів надґратки, рух електронів і дірок залишається вільним і для цих напрямків руху енергія вільних носіїв заряду продовжує змінюватися квазінеперервно. Отже, мінізонний спектр надґратки реально означає тільки, що рух електронів і дірок у надґратці має квазідвовимірний характер (префікс квазі- підкреслює, що мінізони мають скінченну, а не нульову ширину). Додаткові значення справді забороненої для електрона енергії виникають тільки між найнижчою мінізоною зони провідності і найвищою мінізоною валентної зони.

На відміну від підбар'срних, надбар'срні мінізони — це широкі смуги енергій. Відповідно задати аналітично залежність $E(k_{\parallel})$ для електрона в межах всієї мінізони Бріллюена для надбар'срних

мінізон неможливо, як і для зон дозволених енергій звичайних кристалів. Це можна зробити тільки в околі мінімумів мінізон, де залежність $E(k)$ для вільних носіїв заряду у найпростішому випадку залишається квадратичною.

Тепер зупинимося на питанні ширини забороненої зони надґраток E .

За означенням заборонена зона — це смуга заборонених для електрона енергій між найнижчим дозволеним для нього енергетичним рівнем зони провідності і найвищим дозволеним енергетичним рівнем валентної зони. У потенціальних ямах, послідовність яких формус надґратку, квантово-механічна частинка, як ми знаємо, ніколи не падає на дно. Отже, доки розмірне квантування енергетичного спектра проявляє себе, ширина забороненої зони композиційної надґратки ніколи (за винятком, можливо, деяких ситуацій коваріантних надґраток, про що йтиметься нижче) не відповідає ширині забороненої зони вихідного напівпровідника.

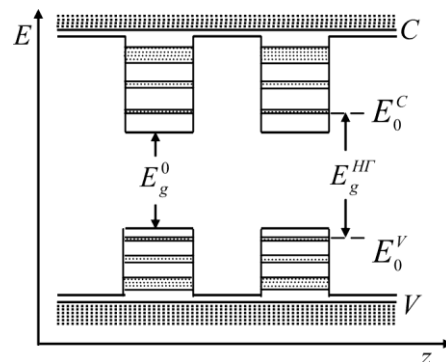


Рис. 6.14. Підбар'єрні і надбар'єрні мінізони енергетичного спектра контраваріантної надґратки

У контраваріантних надґратках (рис. 6.14) ширина їхньої забороненої зони $E_g^0 - E_g^V$, де E_g^0 і E_g^V — положення дна основної мінізони провідності і вершини валентної мінізони відповідно завжди є більшою за ширину забороненої зони вузькощілинного напівпровідника E_g^0 , який формус потенціальні ями в надґратці як для електронів, так і для дірок.

У коваріантних надґратках, в яких абсолютні екстремуми C і V зон розділені просторово, ширина забороненої зони надґратки, яка є непрямою в реальному просторі, може бути як меншою, так і більшою за ширини заборонених зон напівпровідників E_g^1 і E_g^2 , які її

формують. Усе залежить від співвідношення між спорідненостями до електрона складових надґратки, ширинами їхніх заборонених зон, а також від товщин шарів. Цю ситуацію наочно пояснюють наведені на рис. 6.15 схеми мінізонних енергетичних спектрів коваріантних надґраток, виготовлених з одних і тих самих матеріалів, товщини шарів у яких істотно відрізняються.

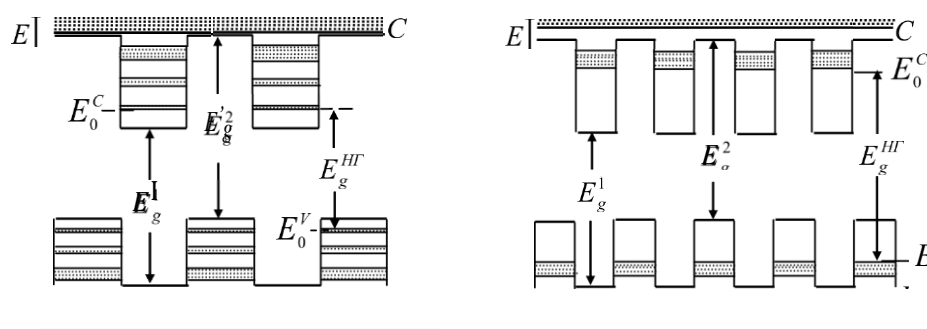


Рис. 6.15 . Підбар'срні і надбар'срні мінізони енергетичного спектра коваріантної надґратки з "товстими" (а) і "тонкими" (б) шарами

Як бачимо з рис. 6.15, а, ДОки товщини шарів надґратки порівняно великі, то основні мінізони С і V зон достатньо близько розташовуються до дна потенціальних ям (внаслідок малої ширини ями) і є достатньо вузькими (у результаті невисокої прозорості товстого потенціального бар'єра). За доволі тонких шарів надґратки мінізони піднімаються вгору внаслідок звуження потенціальних ям і розширюються внаслідок зростання прозорості звужених потенціальних бар'єрів. На рис. 6.15, б показана гранична ситуація настільки вузьких ям, що в них поміщається всього по одній підбар'срній мінізоні.

Якщо індексом "1" позначити енергетичні параметри напівпровідника, який є потенціальною ямою для електронів у коваріантній надґратці, а індексом "2" — енергетичні параметри напівпровідника, що є потенціальною ямою для дірок, то між шириною забороненої зони надґратки E_g і цими параметрами вихідних напівпровідників можна записати таке співвідношення:

$$E_g^{HF} = E_0^C - E_0^V = E_g^2 + \Delta E_0^C + \Delta E_0^V - (\chi_1 - \chi_2), \quad (6.15)$$

де $w, -t_0$ — $E_C^1, \Delta E_0^V$ — $\mathcal{L}, -\mathcal{L}_0$. Як бачимо, ширина забороненої зони коваріантної надґратки може бути меншою за ширину забороненої

зони напівпровідника, що є потенціальною ямою для дірок у надґратці, дорівнювати їй чи бути більшою за неї залежно від співвідношення між сумою енергій квантування $m, +m$, у шарах надґратки і різницею спорідненостей до електрона $\chi - \chi_2$ напівпровідників, що формують ці шари. Ширина забороненої зони напівпровідника, що є потенціальною ямою для електронів у коваріантній надґратці, не впливає безпосередньо на ширину забороненої зони надґратки, хоча опосередковано цей вплив існує через висоту потенціального бар'єра для дірок у сусідніх шарах. Зважаючи на те, що значення E_0 і z_0 згідно з (6.14) визначаються енергетичним положенням вихідного рівня електрона в квантовій ямі і шириною основних C і V мінізон, шириною забороненої зони композиційних надґраток можна ефективно керувати, змінюючи ширину потенціальної ями і товщину потенціального бар'єра. Перше дає можливість вибирати потрібне енергетичне положення C і V мінізон 3_0 , друге — змінювати ширину цих мінізон z .

Подібно до забороненої зони композиційної коваріантної надґратки формується і заборонена зона легованих надґраток, оскільки в них абсолютні екстремуми C і V зон також просторово розділені. В енергетичному плані принципова відмінність полягає в тому, що форма потенціальних ям для легованих надґраток близька не до прямокутної, як у композиційних надґратках, а до параболічної, а самі потенціальні ями і бар'єри сформовані одним і тим самим напівпровідником. Формування ширини забороненої зони легованої надґратки схематично показано на рис. 6.16.

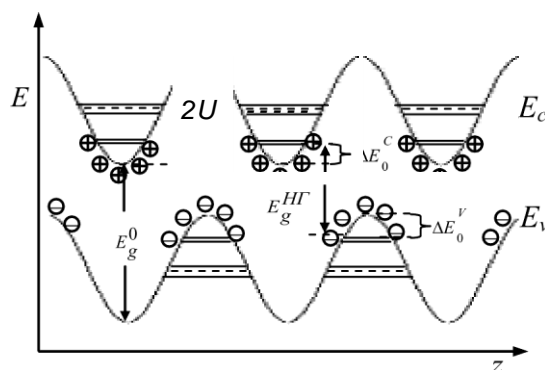


Рис. 6.16. Мінізонна енергетична структура легованої надґратки

Як легко зрозуміти з рис. 6.16, ширина забороненої зони надґратки E'' зв'язана з шириною забороненої зони напівпровідника ΔE_g співвідношенням

$$E_g^{HF} = E_g^0 - 2U_0 + \Delta E_0^C + \Delta E_0^V. \quad (6.16)$$

Якщо для простоти вважати, що у легованій надґратці товщини шарів електронної d , і діркової d_j Провідності однакові $v_{\text{л}} = v_p = v/2$, а концентрація донорів N_d у перших дорівнює концентрації акцепторів N_a , у других $N_d = N_a = N$, то згідно з (6.5) амплітуда модуляції одновимірного потенціалу надґратки U_p буде

$$U_p = \frac{ne^2 N d^2}{8\epsilon} \quad (6.17)$$

З виразу (6.17) бачимо, що, змінюючи рівень легування шарів надґратки і її період, можна в широких межах змінювати амплітуду модуляції U_p країв валентної зони і зони провідності на просторовій енергетичній діаграмі надґратки. Це дає змогу у широких межах зменшувати ширину забороненої зони E'' легованої надґратки — від ширини забороненої зони вихідного матеріалу до нуля і навіть до від'ємних значень. Останнє означає, що вершина основної валентної мінізони надґратки E_v підніметься на шкалі енергій вище за дно основної мінізони провідності E_c . Таке взаємне розташування енергетичних мінізон створить сприятливі умови для перетікання зв'язаних електронів з валентної зони у вільні дозволені для них стани зони провідності. Як результат, у надґратці може виникати доволі висока густина двовимірних вільних носіїв заряду і вона може переходити у напівметалевий стан.

Для легованих надґраток ефективна енергетична щільність між валентною зоною і зоною провідності є непрямою у реальному просторі, просторі координат. Це означає, що у таких надґратках вільні електрони і дірки просторово розділені. Екстремуми їхніх хвильових функцій зсунуті на половину періоду надґратки один стосовно іншого. Отож, вибираючи параметри легування надґратки, можна забезпечити порівняно мале перекриття їхніх хвильових функцій. А це важливо для фізичних процесів і приладів, перебіг або робота яких пов'язані з рекомбінацією носіїв заряду, оскільки час їхнього життя (час рекомбінації) можна зробити як завгодно великим. Великі часи життя дають змогу легко змінювати концентрацію

нерівноважних носіїв заряду. Достатньо доволі невеликих швидкостей генерації або дуже малих інжекційних струмів, щоб зумовити значні відхилення концентрації носіїв заряду від рівноважної в усій легованій надгратці, на відміну від звичайних напівпровідників, у яких значні нерівноважні концентрації можна отримати тільки за високих рівнів збудження.

Звичайно, реальні надгратки відрізняються від описаних ідеальних моделей. Принципово важливими є дві обставини:

1. У штучно виготовлених надгратках, як правило, не відзначається ідеальної періодичності одновимірного потенціального поля $U(z)$. Якщо реальні порушення періодичності будуть доволі істотними, вони можуть спричинити порушення мінізонного характеру енергетичного спектра надгратки і призвести до локалізації вільних носіїв заряду в одному або декількох найглибших мінімумах потенціального поля $U(z)$.

2. Розсіювання носіїв заряду призводить до невизначеності їхньої енергії $\Delta E > \hbar/\tau$. Зменшення часу релаксації спричиняє збільшення цієї невизначеності, яка, врешті-решт, за значного погіршення якості структури може стати співмірною з енергетичним зазором між сусідніми мінізонами або й перевищити його. За такої умови носій заряду не може бути локалізований у межах однієї мінізони, що еквівалентно відсутності мінізонного характеру енергетичного спектра надгратки. Щоб мінізонний характер спектра проявляв себе у формуванні властивостей надгратки, потрібно, щоб виконувалось співвідношення

$$\Delta E \ll \hbar/\tau, \quad (6.18)$$

що еквівалентно умові $\Delta E \ll \hbar/\tau$, де τ — довжина вільного пробігу електрона.

На закінчення звернемо увагу на таку обставину. Розташування енергетичних мінізон надгратки і їхня ширина залежать від параметрів потенціальних ям і бар'єрів. Це означає, що параметрами енергетичного спектра надграток можна технологічно керувати, а отже, можна цілеспрямовано створювати багатошарові структури із заздалегідь заданими, потрібними для тих чи інших практичних потреб характеристиками і властивостями. Це є однією із вагомих причин, чому надгратки як штучні структури викликають великий інтерес. З іншими причинами такого інтересу ми ознайомимося, розглядаючи фізичні властивості надграток.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення надг'ратки та сформулюйте обмеження знизу і зверху на товщини шарів, які її формують.
2. Дайте визначення композиційних, легованих, композиційних легованих і політипних надГраток.
3. Поясніть механізм формування одновимірного періодичного потенціалу композиційних надг'раток та обґрунтуйте його форму.
4. Сформулюйте критерії класифікації та прокласифікуйте композиційні надг'ратки.
5. Охарактеризуйте спільні і відмінні риси енергетичної структури та поведінку електронів і дірок у контраваріантних і коваріантних надг'ратках, причини їхнього виникнення.
6. Поясніть умови і причини виникнення напівпровідникових і напівметалевих композиційних коваріантних надг'раток.
7. Поясніть механізм формування одновимірного періодичного потенціалу легованих надг'раток та обґрунтуйте його форму.
8. Поясніть фізичний механізм формування одновимірного періодичного потенціалу композиційних легованих надг'раток та обґрунтуйте його форму.
9. Поясніть виникнення мінізонного енергетичного спектра надг'раток, виходячи з енергетичного спектра потенціальних ям, що формують надг'ратку.
10. Поясніть виникнення мінізонного енергетичного спектра надг'раток, виходячи з енергетичного спектра вільного електрона і дірки у тривимірному кристалі.
11. Поясніть, що таке підбар'срні і надбар'срні енергетичні мінізони надг'раток, охарактеризуйте їхні спільні і відмінні риси.
12. Охарактеризуйте закон дисперсії вільних носіїв заряду у підбар'срних мінізонах надг'раток та чинники, які визначають параметри цього закону.
13. Зобразіть схематично енергетичну діаграму надг'ратки в оберненому просторі хвильових векторів для напрямків, паралельних і перпендикулярних до осі надг'ратки.
14. Поясніть, що таке заборонена зона надг'ратки і як вона пов'язана з забороненою зоною вихідних матеріалів у композиційних і легованих надг'раток.

15. Поясніть, що таке пряма і непряма в реальному просторі заборонена зона надґратки, за яких умов вона виникає і до яких наслідків приводить.
16. Поясніть, за допомогою яких чинників і як можна керувати шириною забороненої зони композиційних і легованих надґраток.
17. Доведіть, що у композиційних коваріантних і легованих надґраток технологічно можна реалізувати перехід надґратки з напівпровідникового у напівметалевий стан і навпаки і поясніть, як це можна зробити.
18. Оцініть, за якої товщини шарів вузькощілинного напівпровідника, що формують потенціальні ями для носіїв заряду в контраваріантній надґратці, її ширина забороненої зони у півтора рази перевищить ширину забороненої зони вихідного матеріалу GaAs , якщо $E_g = 0,8 \text{ eV}$, $m_e = 0,067$, $m_h = 0,5$.
19. Коваріантну надґратку виготовили з напівпровідників з такими параметрами: $E_g = 1,5 \text{ eV}$, $x_1 = 3,1 \text{ eV}$, $m_e = 0,4$, $E_1 = 0,9 \text{ eV}$, $x_2 = 2,6 \text{ eV}$, $m_h = 0,5$. За якої товщини шарів ширина забороненої зони надґратки становитиме 1 eV , якщо за умовою потенціальні бар'єри для електронів повинні бути у два рази товщі, ніж потенціальні ями для них?
20. Визначте без урахування розмиття мінізон у легованій надґратці енергетичне положення основної мінізони над дном зони провідності напівпровідника, якщо його діелектрична проникність $\epsilon = 20$, ефективна маса електронів $m_e = 0,04$, а рівень легування шарів надґратки донорами $N_d = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.
21. Нехай у нас є легована надґратка, шари якої мають однакову товщину і рівень легування N , виготовлена з напівпровідника, ширина забороненої зони якого $0,6 \text{ eV}$, діелектрична проникність $\epsilon = 20$, ефективна маса електронів і дірок однакова і становить $m_e = m_h = 0,031$. 1) Розрахуйте і побудуйте в діапазоні концентрацій домішок N від 10^{14} до 10^{17} см^{-3} графік залежності $E_g = f(N)$ за умови, що період надґратки d становить: (а) 10 нм ; (б) 20 нм ; (в) 40 нм . 2) Розрахуйте і побудуйте в межах зміни періоду надґратки d від 10 до 100 нм графік залежності $E_g = f(d)$ за умови: (а) $N_d = N_a = 10^{16} \text{ см}^{-3}$; (б) $N_d = N_a = 10^{17} \text{ см}^{-3}$; (в) $N_d = N_a = 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Результати порівняйте і проаналізуйте.

ОДНОВИМІРНІ СТРУКТУРИ: КВАНТОВІ НИТКИ

Одновимірні структури — квантові нитки (проводи) — це структури, в яких у двох напрямках реалізується розмірне квантування руху носіїв заряду, а в третьому напрямку їхній рух продовжує залишатися вільним. Серед інших структур розмірності, нижчої за три, вони залишаються єдиними, які поки що не мають реальних прикладних застосувань. Та попри те вони є цікавими науковими об'єктами, передовсім для модельних фізичних досліджень. Тому ми розглянемо тут саме ті питання, які стосуються $1D$ структур, що найповніше відображають їхні особливості і відмінності від інших низькорозмірних систем. Це питання невідповідності металевому стану для $1D$ кристалів за низьких температур і, відповідно, їхнього фазового переходу в діелектричний стан у разі охолодження нижче від деякої критичної температури, неможливості співіснування різних фаз в одновимірних структурах, придушення розсіювання $1D$ носіїв заряду і зумовленого ним зростання їхньої рухливості.

7.1. ОДНОВИМІРНІ КРИСТАЛИ. ПЕРЕХІД ПАЙСРЛСА

Одновимірний кристал — це не що інше, як ланцюжок атомів, вишикуваних у лінію. Логічно припустити, що якщо такий кристал сформований атомами одного Еатунку, то це повинна бути лінійна структура з однаковою відстанню між будь-якою парою атомів, упорядковане розташування яких приводить до появи одновимірного періодичного потенціалу.

Поява періодичного потенціалу, як завжди, спричиняє розкладання неперервного енергетичного спектра вільних електронів на

зонний. Якщо за 0 K остання енергетична зона, в якій є електрони, буде повністю заповненою, а перша, в якій немає електронів, буде енергетично відмежована від неї забороненою зоною, то в такому одновимірному кристалі буде реалізуватися діелектричний стан. Якщо ж заборонена зона відсутня, то реалізується металевий стан, оскільки існують дозволені квантові стани, які лежать вище від заповнених і перехід на які не вимагає подолання енергетичного бар'єра.

Стосовно енергетичної структури основною специфічною рисою одновимірних кристалів, не притаманною аналогічним кристалічним структурам вищої вимірності, є те, що металевий стан одновимірного кристала за низьких температур виявляється енергетично не вигідним. Це приводить до того, що під час охолодження одновимірній системі енергетично вигідно переходити з металевого стану в діелектричний. Такий перехід відбувається за деякої критичної температури і називається переходом Пайєрлса, який першим у 1955 р. теоретично показав неминучість його існування.

Аналізуючи енергетичну зонну структуру одновимірних кристалів, Пайєрлс показав, що одновимірний метал є нестійкою системою, в якій при охолодженні повинен відбуватися перехід в діелектричний стан з утворенням енергетичної щільності у квазінеперервному енергетичному спектрі електронів зони провідності поблизу рівня Фермі. Причиною такого переходу є зниження енергії системи вільних одновимірних електронів у діелектричному стані з повністю заповненою валентною зоною одновимірного діелектрика щодо енергії тих самих електронів у наполовину заповненій зоні провідності одновимірного металу. Таку, на перший погляд, дивну поведінку одновимірного металу легко зрозуміти, якщо розглянути енергетичну зонну структуру $1D$ кристала.

Нехай період $1D$ кристала дорівнює a . Тоді його перша одновимірна зона Бріллюена у просторі хвильових векторів k матиме розміри від $-\pi/a$ до $+\pi/a$. Якщо специфіка хвильових функцій і хімічного зв'язку атомів, які утворюють одновимірний кристал, така, що виникає діелектричний стан, то зона Бріллюена буде заповнена носіями повністю. Якщо ж у результаті взаємодії атомів в одновимірному кристалі реалізується металевий стан, то з урахуванням того, що один атом може давати один вільний електрон, а усі енергетичні рівні електронів двократно вироджені за спіном, остання енергетична зона, в якій є носії заряду, виявляється

заповненою тільки наполовину. Ця ситуація схематично показана на рис. 7.1, а.

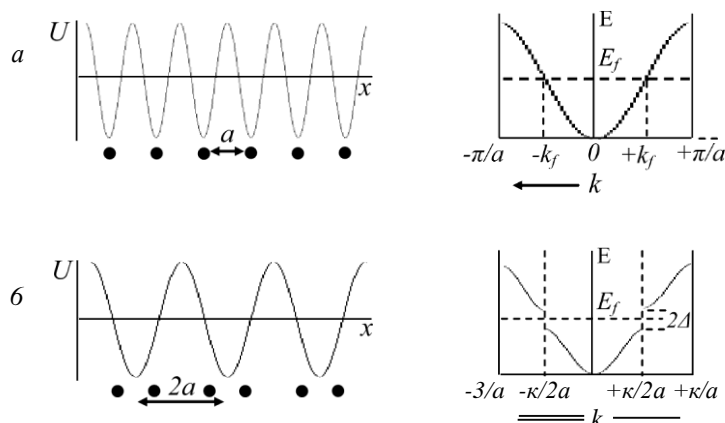


Рис. 7.1. Перехід Пайєрлса в одновимірному ланцюжку атомів, які створюють структуру з наполовину заповненою зоною провідності: а — ланцюжок атомів з міжатомною віддаллю a і відповідна йому напівзаповнена зона провідності; б — димеризація одновимірної структури з утворенням нової ґратки з періодом $2a$ і щільності $2s$ між заповненими і вільними станами 1D електронів

Оскільки при 0 K розмиття функції розподілу Фермі відсутнє, то значення хвильового вектора k_F , який відповідає енергії Фермі, буде дорівнювати рівно половині від максимального значення хвильового вектора k для першої зони Бріллюєна — $k = \pm \frac{1}{2a}$. Саме це створює передумови для одновимірного ланцюжка атомів сформувати періодичну структуру, яка була би енергетично вигіднішою, ніж метал.

Справді, енергія Фермі — це максимальна енергія електрона за 0 K. Якби період ґратки одновимірного атомного ланцюжка був удвічі більшим за a , то розміри першої зони Бріллюєна такої структури були б відповідно у два рази меншими — від $(-\pi/2a)$ до $(+\pi/2a)$, і хвильове число, що відповідає границям зони, точно збігалось б зі значенням хвильового числа, що відповідає енергії Фермі електронів.

На границях зон Бріллюєна, як відомо, в енергетичному спектрі вільних носіїв заряду з'являються розриви — виникають щілини, які формують заборонені зони. Важливо, що в околі розриву енергетичні рівні електрона, які лежать нижче від точки розриву, дещо опускаються на шкалі енергій відносно того положення, яке вони

займали би за відсутності такого розриву, а ті, що лежать вище, навпаки, дещо піднімаються. Якщо рівні, що опускаються за рахунок перебудови кристалічної структури, заповнені електронами, а ті, які піднімаються, вільні, то така перебудова одновимірного кристала приводить до зниження сумарної енергії системи, а отже, буде енергетично вигідною. Саме ця ситуація і реалізується у випадку одновимірного металу за температури 0 К.

Утворення одновимірної кристалічної структури з подвосним періодом ґратки $2p$ може виникнути, наприклад, за рахунок попарного зміщення атомів у ланцюжку назустріч один одному, як це показано на рис. 7.1, 6. За такого зміщення період ґратки подвоюється з усіма наслідками, які ми щойно аналізували: у димеризованому одновимірному кристалі електрони заповнюють тільки першу зону Бріллюена нової ґратки і кристал переходить з металевого стану в діелектричний, який є рівноважним за низьких температур.

Пайсрлс показав, що саме так повинен вести себе одновимірний метал під час охолодження. За рахунок зміщення іонів попарно назустріч один одному період одновимірного кристала подвоюється, виникає новий періодичний потенціал, внаслідок якого перша зона Бріллюена зменшується вдвічі, на її межі виникає щілина $2A$ і метал переходить у діелектрик. Величина виграшу енергії bE , який одержується за такого переходу, як показав Пайсрлс, становить

$$\Delta E = - \left(\frac{\Delta^2}{W} \right) \ln \frac{W}{\Delta}, \quad (7.1)$$

де $2A$ — щілина Пайсрлса; W — ширина зони дозволених енергій.

Виграш енергії, який задається (7.1), відповідає температурі абсолютного нуля. За скінченних температур ситуація змінюється. Причиною змін є термічне збудження електронів через щілину Пайсрлса.

Як ми зазначали, енергія “надщілинних” рівнів є дещо вищою, ніж енергія цих самих рівнів, яку б вони мали за відсутності щілини. Тому термічне заповнення цих рівнів призводить до швидшого зростання загальної енергії $1D$ електронного газу, ніж це було б за відсутності щілини. Як результат, у разі зростання температури існування такої щілини в енергетичному спектрі електронів стає все менш енергетично вигідним. Реакцією системи на це є зменшення ширини щілини при підвищенні температури. З підвищенням

температури до деякого критичного значення T_r яке визначається співвідношенням

$$2A(0)/3kT_r \quad (7.2)$$

ширина щілини Пайрлса стає нульовою і одновимірний кристал переходить із діелектричного стану в металевий.

Підсумовуючи наведений аналіз, можемо сказати, що однією з найхарактерніших ознак одновимірної системи, яка відрізняє її від фізичних систем вищої вимірності, є фазовий перехід “метал—діелектрик” у разі охолодження одновимірної системи нижче від деякої критичної температури T_r . Необхідно підкреслити, що зворотне твердження загалом не буде правильним — під час нагрівання не всякий одновимірний діелектрик буде переходити в металевий стан. Загалом одновимірні упорядковані системи можуть зберігати діелектричні властивості у всьому температурному інтервалі свого існування.

7.2. НЕМОЖЛИВІСТЬ СПІВІСНУВАННЯ РІЗНИХ ФАЗ В ОДНОВИМІРНИХ СТРУКТУРАХ

Як ми бачили, відповідно до енергетичної доцільності одновимірні ланцюжки атомів можуть утворювати кристалічні структури різної конфігурації. Не менш важливе значення має питання, чи можуть в одновимірних системах одночасно співіснувати різні фази, як це спостерігається у системах вищої вимірності. Це питання свого часу було детально досліджено Л.Д. Ландау, який показав, що термодинамічна рівновага між двома однорідними одновимірними фазами, що мають як завжди велику довжину і дотикаються в одній точці, неможлива.

Це твердження, слідуючи Ландау, можна довести так. Уявімо собі лінійну систему, що складається з відрізків двох різних фаз, які по чергові розташовані один за іншим. Нехай термодинамічний потенціал цієї системи без урахування існування точок дотику між різними фазами дорівнює Φ_0 (нагадаємо, що термодинамічний потенціал, або, що те саме, вільна енергія Гіббса — це термодинамічна функція, яка визначається як $\Phi = E + PV - TS$). Фактично ця величина є термодинамічним потенціалом сумарних кількостей обох фаз незалежно від способу розділення їх на відрізки.

Для того, щоб врахувати вплив точок дотику між фазами, багатофазну систему “однорідні фази — точки дотику” можна формально розглядати як “розчин” цих точок в обох фазах. Якщо нас цікавить співіснування достатньо великих відрізків різних фаз, то кількість точок їхнього дотику l буде порівняно малою відносно кількості точок N , які формують обидві фази, і розчин, відповідно, можна розглядати як розбавлений.

Нехай мала зміна, якої зазнав би термодинамічний потенціал у разі введення в розчинник однієї частинки речовини, що розчиняється (у нашому випадку — точки дотику), становить ξ . Оскільки ми розглядаємо розчин як розбавлений, то розчинені в ньому частинки розміщені на великій відстані одна від одної, внаслідок чого можна знехтувати їхньою взаємодією. Нехтування такою взаємодією дає змогу стверджувати, що зміна термодинамічного потенціалу в разі введення у розчинник l частинок, що розчиняються, дорівнює $l\xi$. Якщо врахувати, що всі l частинок, які розчиняються, однакові, то у виразі для термодинамічного потенціалу Φ з'являється ще доданок $T \ln l!$. У результаті вираз для Φ набуває вигляду

$$\Phi = \Phi_0 + kT \ln l! \quad (7.3)$$

Зважаючи, що в загальному випадку число l є достатньо великим, можна скористатися формулою Стірлінга $l! \sim l^l e^{-l}$, де e — основа натурального логарифма. Тоді (7.3) можна записати як

$$\Phi = \Phi_0 + nT \ln \left(-e^{-1} \right)^{k_0 T} \quad (7.4)$$

Термодинамічний потенціал Φ повинен бути однорідною функцією першого порядку відносно як кількості часток розчинника N , так і кількості розчинених частинок l . Щоб ця вимога виконувалася, функція $\exp(\xi/kT)$, що стоїть під знаком логарифма, повинна мати вигляд f/N , де функція f залежить тільки від термодинамічних змінних тиску і температури. Якщо замість функції $f(T, P)$ ввести нову функцію тих самих змінних $\phi(T, P)$ як $\phi(T, P) = f(T, P)/N$, то отримаємо

$$\Phi = \Phi_0 + nT \ln \frac{\phi}{N} + pV \quad (7.5)$$

Для того, щоб наочно побачити характер зміни термодинамічного потенціалу Φ у разі зміни кількості однорідних ділянок неоднорідної 1D структури, продиференціюємо (7.5) по l . У результаті одержуємо:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = -k \Gamma \ln N + \dots \quad (7.6)$$

Для достатньо малих “концентрацій” точок дотику, тобто невеликої кількості відрізків різних фаз, відношення n/N є набагато меншим за одиницю, а відтак $\ln(n/N)$ має велике за абсолютною величиною від’ємне значення. Це означає, що a^+/a^- по , а отже, Φ зменшується зі зростанням l . А оскільки в стані термодинамічної рівноваги термодинамічний потенціал Φ повинен мати мінімальне значення, то це означає, що система буде прямувати до рівноважного стану, коли кількість точок дотику між різними фазами буде збільшуватися. Інакше кажучи, обидві фази будуть намагатися перемішуватися у вигляді відрізків все меншої довжини, збільшуючи l , тобто взагалі не зможуть існувати як окремі фази.

7.3. ПРИРОДНІ КВАЗІОДНОВИМІРНІ ЕЛЕКТРОННІ СИСТЕМИ

Може виникнути природне запитання — а чи існують такі екзотичні об’єкти, як одновимірні провідники, у природі? Справді, тривалий час вважалося, що одновимірні системи — це всього лише корисні для певних цілей модельні об’єкти теоретичного розгляду і що в природі таких об’єктів не існує. Ситуація змінилася після синтезу у 1962 р. Дю Понтом солі tetracyanoquinodimethane, яку нині скорочено називають *TCNQ*. На її основі була створена органічна сполука tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane, так звана *TTF-TCNQ*, в якій в решті-решт вдалося експериментально спостерігати головну ознаку одновимірних структур — їхній перехід з металевого стану в стан діелектрика під час охолодження.

Органічну сіль *TTF-TCNQ* формують шари з одновимірними ланцюжками. Катіони *TTF* ведуть себе як донори, аніони *TCNQ* — як акцептори. За високих температур *TTF-TCNQ* володіє всіма характерними властивостями металевих системи. Але в разі охолодження нижче від температури T_p 55 К він стає ізолятором. Експериментальне підтвердження наявності переходу метал-діелектрик у системі *TTF-TCNQ* демонструють результати, наведені на рис. 7.2. Металевий стан солі *TTF-TCNQ* виникає внаслідок

перекриття p -орбіталей неспарених електронів акцепторів ($TCNQ$) і донорів (TTF) сусідніх шарів.

Пізніше було знайдено ще один природний одновимірний провідник — поліацетилен (CH),. У поліацетилені три електрони атома вуглецю формують sp^* -орбіталі, а четвертий утворює p -орбіталь. Якщо ланцюжок атомів забудовується без дефектів, то, перекриваючись, p -орбіталі формують у поліацетилені одновимірний провідний канал.

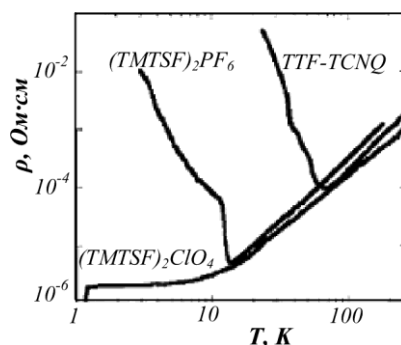


Рис. 7.2. Електричний опір деяких квазіодновимірних органічних провідників. $TTF-TCNQ$ при охолодженні переходить в діелектричний стан, $(TMTSF)_2PF_6$ — у стан спінового впорядкування, $(TMTSF)_2ClO_4$ — у надпровідний стан. (Згідно з Forro L., Mihaly L. Rep. Prog. Phys. 64 (2001) 649)

Поліацетилен — найпростіший з відомих нині провідний полімер з лінійною структурою. Як поліацетилен, так і $TTF-TCNQ$ можна легувати. Їхня провідність у такому разі різко зростає.

Контрольні запитання і завдання

1. Охарактеризуйте одновимірний кристал як періодичну структуру і доведіть нестабільність його металевого стану за температури, що прямує до 0 К.
2. Побудуйте першу зону Бріллюена одновимірного кристалу та проілюструйте її зміни при димеризації структури такого кристала.
3. Поясніть природу і можливий механізм реалізації переходу Пайєрлса метал — діелектрик при охолодженні 1D кристалів.
4. Поясніть, чому зворотне твердження про перехід 1D кристала зі стану 1D діелектрика в стан 1D металу при нагріванні в загальному випадку не вірним.

5. Поясніть механізм виникнення щілини Пайєрлса при охолодженні одновимірного металу.
6. Охарактеризуйте величину виграшу енергії за переходу метал – діелектрик при охолодженні одновимірного металу.
7. Поясніть причину температурної залежності і напрям зміни щілини Пайєрлса в одновимірних структурах.
8. Доведіть неможливість одночасного співіснування у контакті різних фаз в одновимірних системах.
9. Покажіть кінцевий результат неможливості одночасного співіснування у контакті різних фаз в одновимірних системах.
10. Наведіть приклади природних об'єктів, у яких провідність реалізується за допомогою одновимірних провідних каналів.

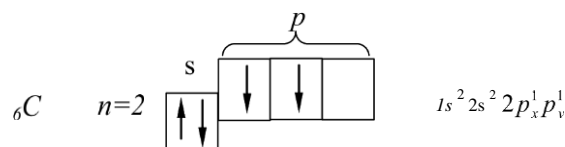
Частина III. ВУГЛЕЦЕВІ СТРУКТУРИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

РОЗДІЛ 8

ДЕЯКІ ВСТУПНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВУГЛЕЦЬ І ЄГО АЛОТРОПНІ МОДИФІКАЦІЇ

8.1. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА І ХІМІЧНІ ЗВ'ЯЗКИ

Вуглець — це елемент четвертої групи Періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва, порядковий номер 6, електронна конфігурація в основному стані $1s^2 2s^2 2p^2$. Схематично її зображають так:



На цій схемі n — головне квантове число, кожна клітинка символізує електронну s - чи p -орбіталь, стрілка — електрон, напрям стрілки — напрям спіну електрона.

Просторовий розподіл заряду електрона у s -стані сферично симетричний, тому s -орбіталі мають вигляд сфери. У p -стані просторовий розподіл заряду електрона має гантелеподібний вигляд. Відповідно таку саму витягнуту гантелеподібну форму мають p -орбіталі. p -орбіталь, орієнтована у напрямку осі Ox — це p_x -орбіталь, у напрямку осі Oy — p_y -орбіталь, в напрямку осі Oz — p_z -орбіталь. Осі p_x -, p_y - і p_z -орбіталей є взаємно перпендикулярними, як показано на рис. 8.1.

Основний стан вуглецю $1s^2 2s^2 2p^2$ відповідає валентності “2”, оскільки у цьому стані на зовнішній електронній оболонці атома ($n=2$) містяться тільки два неспарені p -електрони, а саме кількість неспарених електронів на зовнішній оболонці і визначає валентний

стан атома. Орбіталь, заповнена двома спареними електронами з протилежно спрямованими спінами, не може прийняти ще один електрон (не може бути валентною, здатною взяти участь у формуванні хімічного зв'язку), оскільки цього не допускає принцип Паулі.

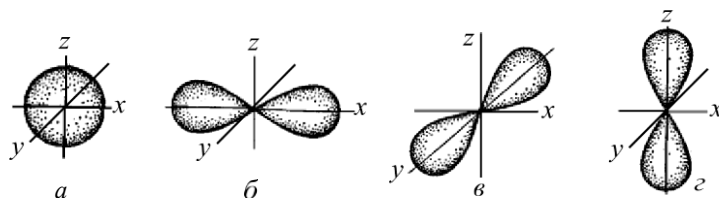
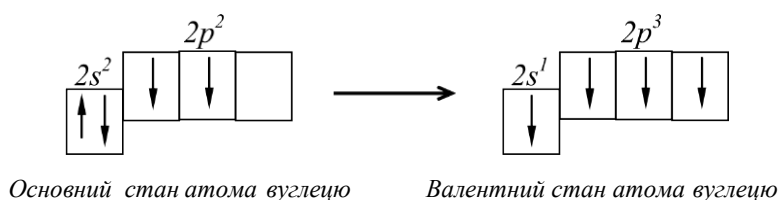


Рис. 8.1. Схема s- і p-орбіталей: а — s-орбіталь; б — p_x-орбіталь; в — p_y-орбіталь; г — p_z-орбіталь

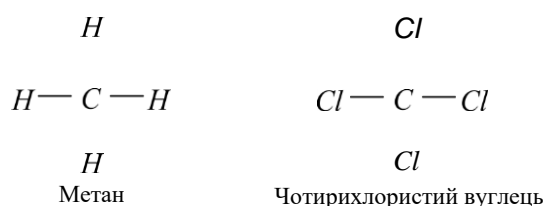
Відомий із дослідів валентності вуглецю “4” відповідає збуджений стан атома. Він виникає, коли один із s-електронів за рахунок енергії ззовні з перевертанням спіну переходить на вільну орбіталь 2p-підрівня. У результаті в атома вуглецю на зовнішній оболонці з'являються чотири неспарені електрони в конфігурації $2s^1 2p^3$. Така конфігурація дає змогу вже чотирьом електронам (одному s-електрону і трьом p-електронам) утворювати хімічні зв'язки, а отже, атом переходить у чотиривалентний стан. Енергія збудженого атома в конфігурації $1s^2 2s^1 2p^3$ більша, ніж його енергія в основному стані $1s^2 2s^2 2p^2$. Але це збільшення енергії атома при переході s-електрона у збуджений p-стан компенсується зниженням повної енергії молекули під час утворення атомами хімічного зв'язку. Енергія, яка виділяється під час утворення хімічного зв'язку, або, що те саме, енергія, яку треба витратити на те, щоб розірвати хімічний зв'язок, називається енергією зв'язку. Чим більша енергія зв'язку, тим зв'язок міцніший.

Перехід атома вуглецю з основного у збуджений стан ілюструє наведена нижче схема.



Із наведеної конфігурації зовнішньої електронної оболонки атома вуглецю у валентному (збудженому) стані випливає, що не всі чотири валентності вуглецю (не всі валентні електрони) мали б бути

рівнозначними під час формування хімічного зв'язку, оскільки три зв'язки вуглецю з сусідами будуть забезпечуватися трьома p -елекtrонами, а четвертий зв'язок — s -елекtrоном. Однак такий висновок суперечить дослідним даним, які однозначно свідчать, що у симетричних сполуках вуглецю, таких, наприклад, як метан CH_4 , чотирихлористий вуглець CCl_4 тощо, всі $C-H$ зв'язки, так само, як і зв'язки $C-Cl$, однакові між собою.



Еквівалентність хімічних зв'язків у симетричних сполуках вуглецю знаходить пояснення у концепції гібридизації. В атомі вуглецю відмінність енергій між $2s$ - і $2p$ -рівнями дуже мала, що дає змогу хвильовій функції $2s$ -стану змішуватися з однією чи декількома хвильовими функціями $2p$ -стану. Ненормалізована хвильова функція $\langle r$ валентного стану може бути записана у вигляді

$$= s + \alpha p, \quad (8.1)$$

де p означає суміш p , орбіталей, а α — відносний коефіцієнт змішування s - і p -станів. Змішування хвильових функцій електронів вихідних s - і p -станів означає, що в молекулах вуглецю електрони розподіляються не по чистих s - і p -орбіталях, а формують нові, так звані гібридні орбіталі. За такої гібридизації напрямки пелюстків p -орбіталей і кути між ними змінюються. Величини кутів між гібридними орбіталями залежать від значення відносного коефіцієнта змішування α . Крім того, гібридні sp -орбіталі відрізняються від вихідних s - і p -орбіталей своєю формою — вони мають вигляд неправильних вісімок (рис. 8.2).

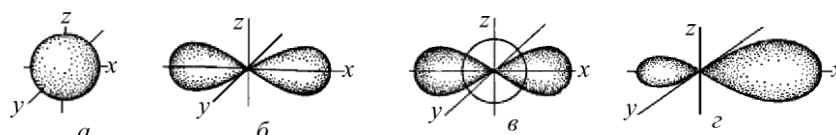


Рис. 8.2. Схема утворення гібридної sp -орбіталі: а — s -орбіталь; б — p -орбіталь; в — «змішування» s - і p -орбіталей; г — sp -гібридна орбіталь

Якщо у формуванні гібридних орбіталей беруть участь всі чотири зовнішні електрони вуглецю, тобто їх утворюють один s -електрон і три p -електрони, то виникає так звана sp -гібридизація. Оскільки sp -орбіталі формуються чотирма зовнішніми електронами, то за sp^* -гібридизації на кожен атом вуглецю припадає чотири такі орбіталі. Це означає, що такий тип гібридизації виникає, коли атом вуглецю з'єднується з чотирма найближчими сусідами, як, наприклад, у показаних вище молекул метану і чотирихлористого вуглецю. Показане схематично плоске розташування атома вуглецю в центрі квадрата, а чотирьох його sp -орбіталей — вздовж діагоналей квадрата, хоча і задовольняє умову симетричного розташування у вершинах квадрата атомів, що повинні б об'єднуватися такими орбіталями в молекулу, насправді не відповідає мінімуму вільної енергії такої системи, а тому є нестабільним.

Стабільна конфігурація sp^* -орбіталей відповідає такому їхньому просторовому розташуванню, коли атом вуглецю розміщується у центрі тетраедра, а чотири sp^* -орбіталі орієнтовані у напрямках від центра до вершин тетраедра. Кут між будь-якою парою таких орбіталей є одним і тим самим і дорівнює $109^\circ 28'$ (рис. 8.3). sp^* -гібридизація спостерігається, наприклад, під час формування кристалів алмазу.

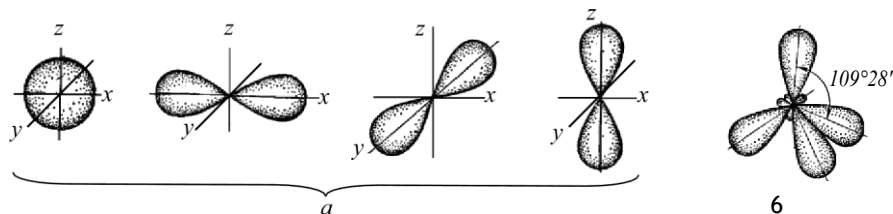


Рис. 8.3. Схема утворення sp^3 -гібридних орбіталей вуглецю:
 а — негібридні s - і p -орбіталі атома вуглецю, б — орбіталі атома вуглецю у стані sp -гібридизації"

Якщо гібридні орбіталі утворені одним s -електроном і двома p -електронами, — це так звана sp^2 -гібридизація. На кожен атом вуглецю у такому разі припадають три гібридні sp^2 -орбіталі, оскільки їх формують три зовнішні електрони. Третя $2p$ -орбіталь зберігає свою форму, оскільки не бере участі у гібридизації. Вона розташовується у площині, перпендикулярній до площини гібридних зв'язків.

sp^2 -гібридизація виникає, якщо атом вуглецю з'єднується з трьома найближчими сусідами. Стабільному утворенню відповідає той випадок, коли атом вуглецю розміщується у центрі правильного трикутника, а три його sp^2 -орбіталі орієнтуються у напрямках від центра до вершин трикутника. При цьому кут між будь-якою парою таких орбіталей також є одним і тим самим, але дорівнює вже 120° (рис. 8.4). sp^2 -гібридизація електронних станів вуглецю характерна для його поверхневих утворень, наприклад, у разі формування моноатомних шарів графіту.

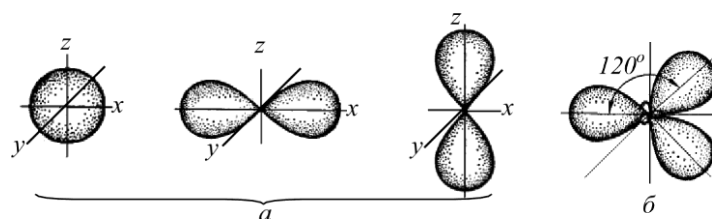


Рис. 8.4. Схема утворення sp^2 -гібридних орбіталей вуглецю:
а — негібридні s - і p -орбіталі атома вуглецю; б — орбіталі атома вуглецю у стані sp^2 -гібридизації

Якщо гібридні орбіталі утворені одним s -електроном і одним p -електроном, це так звана sp гібридизація, коли на один атом вуглецю припадають дві гібридні орбіталі. Мінімуму енергії відповідає ситуація, коли орбіталі розташовані на одній прямій та орієнтовані у взаємно протилежних напрямках, тобто валентний кут між ними становить 180° (рис. 8.5). Дві $2p$ -орбіталі атома вуглецю, які не беруть участі в гібридизації, розташовані у взаємно перпендикулярних площинах. sp -гібридизація виникає тоді, коли атоми вуглецю, що формують структуру, з'єднуються з двома найближчими сусідами, утворюючи ланцюжки атомів.

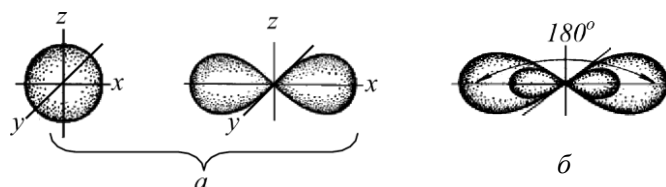


Рис. 8.5. Схема утворення sp -гібридних орбіталей вуглецю. а — негібридні s - і p -орбіталі атома вуглецю; б — орбіталі атома вуглецю в стані sp -гібридизації

Основним типом хімічного зв'язку у сполуках вуглецю є ковалентний зв'язок. Він формується за рахунок колективізації

зовнішніх електронів двох атомів, що взаємодіють. З погляду квантової механіки така колективізація виникає як результат перекриття електронних орбіталей неспарених одиничних електронів різних атомів.

Якщо атомні орбіталі перекриваються по прямій, що з'єднує ядра атомів, то такий зв'язок називається σ -зв'язком. Зазвичай σ -зв'язок здійснюється s - і sp -гібридизованими електронами (рис. 8.6, а). Якщо перекриття атомних орбіталей відбувається у площині, перпендикулярній до прямої, що з'єднує ядра атомів, то такий зв'язок називається π -зв'язком. Він зазвичай утворюється перекриттям $2p$ -орбіталей (рис. 8.6, б).

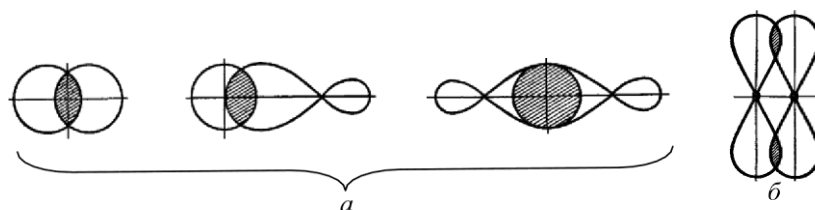


Рис. 8.6. Схема утворення σ - (а) і π -зв'язків (б)

Незалежно від типу зв'язку, чим сильніше перекриваються атомні орбіталі, тим більша електронна густина у просторі між ядрами, тим міцніший хімічний зв'язок. Площа перекриття $2p$ -електронних орбіталей при утворенні π -зв'язку менша щодо площі перекриття sp -гібридних орбіталей при утворенні σ -зв'язків, і, відповідно, π -зв'язок є менш міцний і більше здатний до участі в реакціях, ніж σ -зв'язок. Тому під час взаємодії з іншими атомами π -зв'язки вуглецю реагують першими — першими розриваються і першими вступають у взаємний обмін.

Якщо зв'язок між сусідніми атомами здійснюється однією парою електронів, то його називають простим, або одинарним, і такий зв'язок завжди є σ -зв'язком. Приклад σ -зв'язку, утвореного за рахунок орбіталей двох s -електронів, — зв'язок у молекулі водню (рис. 8.6, а, область перекриття орбіталей заштрихована). Простий вуглець-вуглецевий зв'язок утворюється за рахунок перекриття sp -гібридизованих електронних орбіталей сусідніх атомів вуглецю.

Якщо зв'язок між сусідніми атомами вуглецю здійснюється двома і більше парами електронів, то він називається кратним хімічним зв'язком: у разі двох пар електронів — подвійним $C=C$, у разі трьох пар електронів — потрійним $C\equiv C$. Кратні зв'язки утворюються одним σ -зв'язком і одним або двома π -зв'язками.

Подвійний зв'язок не є простою сумою двох одинарних зв'язків. Про це свідчать дані щодо довжини зв'язку, його енергії тощо. Довжина простого C—C зв'язку дорівнює 0,154 нм, а довжина подвійного зв'язку C=C становить 0,134 нм; енергія одинарного зв'язку C—C дорівнює 350 кДж/моль, а енергія подвійного зв'язку C=C дорівнює 606,1 кДж/моль. Різниця 256,1 кДж/моль є приблизною мірою міцності π -зв'язку.

Важливою характеристикою зв'язків у молекулах, що містять атоми вуглецю, насамперед сполук вуглецю з воднем — вуглеводнів, є насиченість (граничність) вуглецевих зв'язків. Насиченість зв'язків між N атомами вуглецю означає, що на їхнє формування затрачено необхідний і достатній мінімум валентних електронів. Усі інші валентності, вільні від безпосереднього зв'язування атомів вуглецю у молекулу, насичуються (заповнюються) іншими атомами, у молекулах вуглеводнів — воднем. Отже, у молекулах граничних (насичених) вуглеводнів кожен атом вуглецю витрачає на зв'язування з сусіднім подібним атомом по одній валентності (одному зовнішньому електрону), утворюючи з ним простий, одинарний зв'язок.

Неграничні, або ненасичені, вуглеводні — це вуглеводні, у молекулах яких є вуглецеві атоми, що витрачають на зв'язок з сусідніми подібними атомами більше від однієї валентності — дві або три. Отже, в неграничних вуглеводнях між атомами вуглецю існують подвійні або потрійні зв'язки — один π -зв'язок, решта — σ -зв'язки.

Під час розриву σ -зв'язку, який є слабшим від π -зв'язку, звільняються валентності вуглецевих атомів, які здатні до присєднання атомів різних реагентів. Це означає, що неграничні сполуки вуглецю реакційно активніші, ніж граничні. Неграничні вуглеводні називають ненасиченими, оскільки вони містять меншу кількість атомів водню порівняно з граничними вуглеводнями з тією самою кількістю атомів вуглецю в молекулі.

8.2. АЛМАЗ

Різні типи sp -гібридизації електронних станів атомів вуглецю наочно проявляють себе у формуванні різних його алотропних модифікацій. Алотропія — це властивість хімічного елемента існувати у вигляді двох або більше простих речовин з відмінними фізичними і хімічними властивостями. Яскравим проявом в дії sp^* -гібридизації є

формування однієї із двох найвідоміших алотропних модифікацій вуглецю — алмазу. У структурі алмазу атоми вуглецю, утворюючи з кожним із своїх найближчих сусідів чотири sp -зв'язки, формують тетраедри. Чотири такі тетраедри формують куб, як показано на рис. 8.7. Така елементарна комірка алмазу є найменшою з усіх можливих, що, як кристалічна ґратка алмазу загалом, володіє кубічною симетрією. Елементарна кубічна комірка алмазу — непримітивна, на неї припадає 8 атомів вуглецю. Параметр кристалічної ґратки алмазу $a = 0,357$ нм, координаційне число (кількість найближчих сусідів) $Z = 4$.

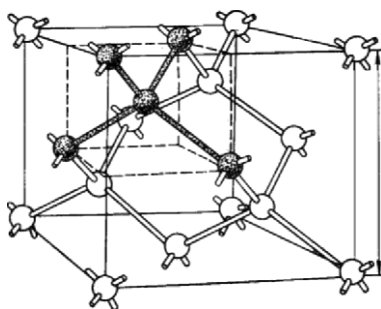


Рис. 8.7. Елементарна комірка алмазу

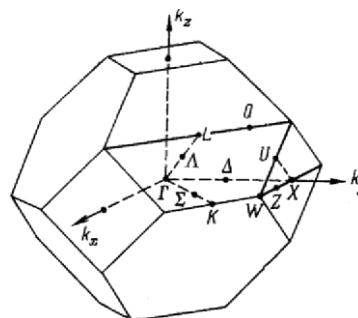


Рис. 8.8. Перша зона Бріллюєна структури типу алмаз

Кристали алмазу зазвичай мають форму октаедра, ромбодекаедра, куба або тетраедра. За нормальних умов алмаз знаходиться у метастабільному стані, але може існувати в ньому нескінченно довго, не перетворюючись на стійку модифікацію вуглецю — графіт. На графіт алмаз перетворюється за високих температур у вакуумі чи інертній атмосфері, минаючи стадію плавлення, у присутності кисню — згоряє за температури близько 870°C .

Оскільки структуру алмазу можна подати як суперпозицію двох однакових гранецентрованих кубічних (ГЦК) ґраток Браве, зміщених одна щодо одної вздовж діагоналі куба на одну чверть її довжини, то зона Бріллюєна алмазу, як і ГЦК ґратки, має форму октаедра зі зрізаними вершинами, яких у нього шість (рис. 8.8).

Найважливішими симетричними точками зони Бріллюєна є її центр — точки Γ з координатами $\Gamma(0,0,0)$, а також різні точки високої симетрії на границі першої зони Бріллюєна — точка X з координатами $X(\pi, \pi, \pi)$, точка L з координатами $L(\pi/2, \pi/2, \pi/2)$, точка K з координатами $K(3\pi/4, 3\pi/4, 0)$ і точка W з координатами $W(3\pi/4, 0, \pi/2)$.

За своєю електронною структурою алмаз є діелектриком з прямою в оберненому k -просторі забороненою зоною, ширина якої за гелієвих температур становить 5,47 еВ.

8.3. ГРАФІТ

sp^* -гібридизація електронних станів вуглецю яскраво проявляє себе під час формування іншої його алотропної модифікації – графіту, яка є найстійкішою за звичайних умов. Графіт має шарувату структуру, в якій атомні площини складаються з шестикутників і слабо зв'язані одна з іншою. Атоми вуглецю кожного шару розташовані проти центрів шестикутників, що формують сусідні шари – верхній і нижній. Положення шарів, сформованих вуглецевими шестикутниками, повторяться через один. Кожен шар зсунутий відносно іншого в горизонтальному напрямку на 0,1418 нм, що дорівнює віддалі між сусідніми атомами вуглецю в шарі графіту. Графіт володіє гексагональною кристалічною ґраткою (рис. 8.9) з такими значеннями параметрів елементарної комірки: $a = 0,2456$ нм, $c = 0,67079$ нм, $Z = 3$. Елементарна комірка графіту непримітивна, вона містить чотири атоми вуглецю.

Всередині шару графіту зв'язки між атомами вуглецю ковалентні. Вони якраз і формуються sp^2 -гібридними орбіталями. Зв'язок між сусідніми шарами графіту здійснюється за рахунок слабких ван-дер-ваальсівських сил.

Атоми вуглецю в одиничному гексагональному шарі графіту знизу і зверху абсолютно оголені. Утворюючи хімічні зв'язки з найближчими сусідами, що розміщаються у площині, вони майже несприйнятливі до утворення інших зв'язків. Отже, у графіті проявляється природою закладена здатність вуглецю до утворення у тривимірному світі хімічно стабільних двовимірних мембран завтовшки в один атом. У межах одного шару графіту елементарна комірка містить два нееквівалентні атоми, а зона Бріллюєна є шестикутником, показаним на рис. 8.10.

Три орбіталі, утворені з функцій s -, p_y - і p_z -симетрії, лежать у площині шару й утворюють π - зв'язки між атомами вуглецю. π -орбіталі повністю зайняті і не беруть участі у провідності. Четвертий електрон має хвильову функцію p_x -симетрії. Орбіталі цих електронів

спрямовані перпендикулярно до атомного шару і утворюють т-зв'язки. Саме т-електрони відповідають за провідність графіту.

За своєю електронною структурою окремий плоский шар графіту є напівметалом або напівпровідником з нульовою шириною забороненої зони — його валентна зона і зона провідності формуються заповненою і порожньою т-смугами, які стикаються у шестикратно виродженій точці K на краю зони Бріллюена.

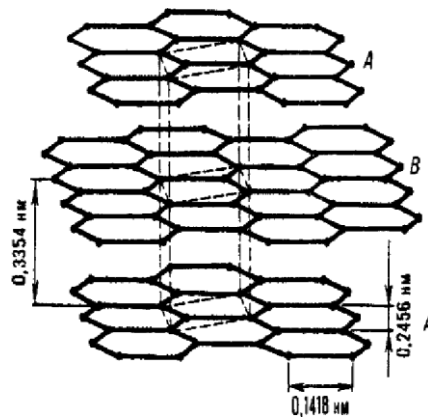


Рис. 8.9. Кристалічна ґратка графіту. А, В — вуглецеві шари. Пунктирними лініями показана елементарна комірка кристалічної структури

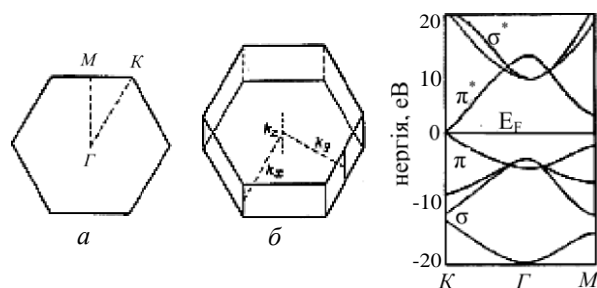


Рис. 8.10. Перша зона Бріллюена одноатомного шару (а) і тривимірного кристала (б) графіту; в — енергетичний спектр одноатомного шару графіту

Точка k відповідає кутам зони, яка має форму шестикутника. Оскільки в цій точці відбувається розділення між заповненими і вільними станами електронів, то значення хвильового вектора електрона в точці K відповідає значенню хвильового вектора електрона на рівні Фермі при 0 К. В околі точки Γ енергія носіїв заряду лінійно залежить від їхнього хвильового числа $k-k_0$. На поверхні Фермі діаграма густини станів має вузол, тому графіт — не надто добрий провідник. Саме зі специфікою густини станів, зумов-

леною гексагональною структурою кристалічної ґратки графіту, пов'язані не надто високі його провідні характеристики.

За високих температур – понад 400 °С в атмосфері повітря графіт окиснюється киснем O_2 , перетворюючись на вуглекислий газ CO_2 . Температура початку реакції окиснення тим вища, чим досконалішою є кристалічна структура графіту. Окиснення прискорюється у присутності Fe , V , Na , Co та інших металів.

8.4. ЛІНІЙНІ ФОРМУВАННЯ І МОНОЦИКЛІЧНІ КІЛЬЦЯ

sp^1 -гібридизація електронних станів вуглецю проявляється під час формування його одновимірних структур. За високих температур усі речовини випаровуються. За температур, вищих від 1000 °С, пара будь-якого елемента Періодичної таблиці є переважно одноатомною або двоатомною. Виняток становить вуглець. Його пара, що перебуває у термодинамічній рівновазі з твердою фазою, на відміну від інших тугоплавких елементів, навіть за температур близько 3000 – 4000 °С формується переважно кластерами S_L структурами, що складаються зі скінченної, хоча і порівняно невеликої, кількості зв'язаних атомів.

Вміст невеликих кластерів у рівноважній вуглецевій парі настільки значний, що істотно впливає на результати вимірювання теплоти пароутворення вуглецю, яка є одним з найважливіших параметрів хімічної термодинаміки. Квантово-механічні розрахунки вуглецевих структур, що визначають властивості пари (кластерів із кількістю атомів до 20), показали, що дрібні кластери від C_d до C_{10} мають форму лінійних ланцюжків, тоді як більші формують моноциклічні кільця. Сукупність хімічно не зв'язаних між собою лінійних вуглецевих ланцюжків називають ще карбінами.

Отже, вуглець володіє фактично унікальною властивістю формувати кластери, які є настільки стабільними, що навіть за дуже високих температур є домінуючою складовою пари — їхня концентрація переважає концентрацію моноатомного вуглецю C_1 . Координаційне число атомів C у межах таких кластерів дорівнює двом. Це означає, що хімічний зв'язок із “сусідами” утворюється не у тривимірному, а в одновимірному або квазіодновимірному просторі. Він реалізується якраз за допомогою sp^1 гібридних орбіталей

вуглецю, які шикуються у прямі (кластери — ланцюжки) або замкнуті (кластери — моноциклічні кільця) лінії.

У ланцюжку атомів вуглецю гібридні sp -орбіталі двох сусідніх атомів, що розташовані на одній прямій, утворюють одинарний σ -зв'язок між цими атомами. Кожна із $2p$ -орбіталей одного атома вуглецю перекривається з однією з двох $2p$ -орбіталей сусідніх атомів вуглецю праворуч і ліворуч, утворюючи з ними π -зв'язки. В такий спосіб у межах ланцюжка між атомами вуглецю формуються подвійні хімічні зв'язки — один σ -зв'язок і один π -зв'язок. На краях ланцюжка залишається по одній вільній p -і sp -орбіталі (рис. 8.11).



Рис. 8.11. Схематичне зображення лінійного ланцюжка атомів вуглецю

Обірваний зв'язок — це збільшення сумарної енергії системи. Її можна зменшити, зімкнувши кінці ланцюжка. При цьому, однак, з'являється додаткова енергія, зумовлена пружною деформацією хімічних зв'язків під час згинання прямої лінії в кільце. Якщо програвш в енергії системи ланцюжка атомів внаслідок появи деформації його згину переважає вигравш в енергії у результаті утворення хімічного зв'язку між крайніми атомами ланцюжка, такого замикання не відбувається і ланцюжок залишається лінійним. Згин тим істотніший, чим коротший ланцюжок. Тому кластери з малою кількістю атомів утворюють лінійні ланцюжки.

У довгих ланцюжках ситуація зворотна — вигравш в енергії внаслідок утворення хімічного зв'язку між крайніми атомами ланцюжка переважає програвш в енергії системи через деформацію згину ланцюжка. Тому кластери з більшою кількістю атомів утворюють моноциклічні кільця.

Контрольні запитання і завдання

1. Поясніть, що таке електронні орбіталі та які з них і чому реалізуються в атомі вуглецю.

2. Поясніть суть та умови реалізації ефекту гібридизації електронних орбіталей.
3. Дайте визначення sp^3 -, sp^2 - і sp^1 -гібридизації.
4. Поясніть зв'язок між основним і збудженим станами атома вуглецю.
5. Обґрунтуйте роль збудженого стану атома вуглецю у формуванні хімічних зв'язків вуглецю з сусідами.
6. Запишіть конфігурацію зовнішньої електронної оболонки атома вуглецю в основному і валентному станах.
7. Дайте визначення σ -зв'язку, π -зв'язку, порівняйте міцність цих зв'язків і поясніть, яку роль у їхньому формуванні відіграють чисті s -, p - і гібридизовані sp -орбіталі.
8. Поясніть, що таке одинарний, кратний хімічний зв'язок між атомами і яку роль у їхньому формуванні відіграють σ - і π -зв'язки.
9. Поясніть, що таке насиченість і ненасиченість хімічних зв'язків атомів вуглецю в їхніх сполуках і структурах.
10. Поясніть, яку роль відіграють насичені і ненасичені хімічні зв'язки у хімічній стійкості сполук і структур на основі вуглецю.
11. Поясніть, що називають алотропією хімічних елементів і наведіть приклади її реалізації в природі.
12. Обґрунтуйте роль sp^3 -, sp^2 - і sp^1 -гібридизації у формуванні різних алотропних модифікацій вуглецю.
13. Назвіть відомі вам алотропні модифікації вуглецю.
14. Дайте характеристики алмазу з погляду його просторової структури, хімічних зв'язків між атомами вуглецю і стабільності.
15. Покажіть роль sp^3 -гібридизації у формуванні кристалічної структури алмазу.
16. Дайте характеристики графіту з погляду його просторової структури, хімічних зв'язків між атомами вуглецю і стабільності.
17. Покажіть роль sp^2 -гібридизації у формуванні кристалічної структури графіту.
18. Дайте характеристики лінійних ланцюжків і моноциклічних кілець вуглецю з погляду хімічних зв'язків між атомами та їхньої стабільності.
19. Покажіть роль sp^1 -гібридизації у формуванні лінійних ланцюжків і моноциклічних кілець вуглецю.
20. Побудуйте елементарні комірки алмазу і графіту знайдіть число атомів вуглецю, які припадають на кожну із цих комірок.

РОЗДІЛ 9

ФУЛЕРЕНИ

9.1. ІСТОРІЯ ВІДКРИТТЯ ФУЛЕРЕНІВ

У 1984 р., досліджуючи на високочутливому мас-спектрометрі склад атомних агрегатів нанометрового діапазону, що утворюються у надзвукових пучках пари вуглецю, які формують лазерним випаровуванням вуглецевої мішені у потоці гелію, Е. Ролфінг (E. A. Rohlfing), Д. Кокс (D. M. Cox) і А. Калдор (A. Kaldor) отримали мас-спектр, показаний на рис. 9.1.

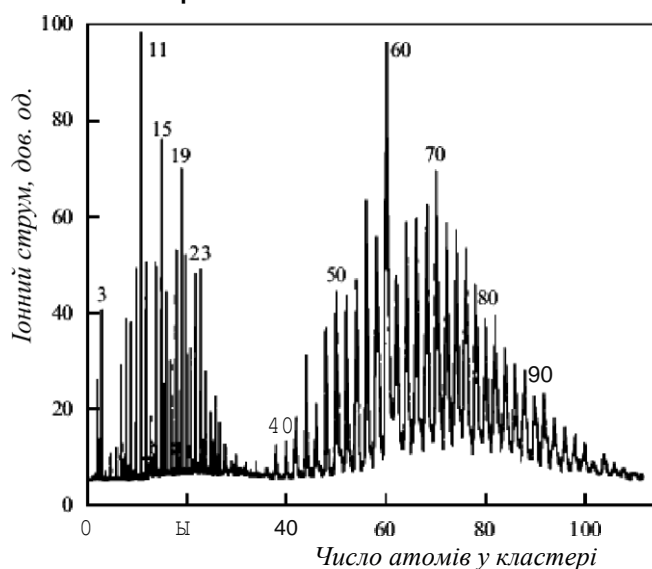


Рис. 9.1. Мас-спектр кластерів вуглецю у надзвуковому пучку, що утворюється під час лазерного випаровування вуглецевої мішені в імпульсному надзвуковому соплі в атмосфері гелію. (Згідно з Rohlfing E.A., Cox D.M., Kaldor A. J. Chem. Phys., 81 (1984) 3322)

Важливість цього спектра полягала в тому, що він вперше зафіксував існування в дослідженому діапазоні мас вуглецевих кластерів трьох характерних областей. Перша — добре відома раніше область малих кластерів, які містять менше ніж 25 атомів на кластер і складаються з лінійних ланцюжків та моноциклічних кілець. Друга область — область “провалу”, яка відповідає складам від 25 до 35 атомів на агрегат і в якій спостерігається дуже незначна кількість кластерів. Найважливішим, справді революційним і новим, результатом виявилось існування масивних агрегатів вуглецю, які слідують за “провалом”. Вони формують третю область, що починається від кластерів з кількістю атомів, трохи меншою за 40, простягається до

значень більш ніж 150 атомів на агрегат, і в якій домінують кластери з парною кількістю атомів. Мабуть, це був перший крок до відкриття нової стабільної алотропної форми вуглецю, яка в майбутньому отримала назву фулерена. Та для самого відкриття знадобився ще один, надзвичайно важливий, крок, який готувало дуже багато науковців і наукових груп, але найбільший внесок у який, як визнав у 1996 р. Нобелівський комітет присудженням Нобелівської премії з хімії, здійснили Р.Ф. Керл (Robert F. Curl), Р.Е. Смоллі (Richard E. Smalley) і Г. Крото (Harold Kroto).

Як видно з наведеного на рис. 9.1 мас-спектра, імовірність існування кластерів з різними масовими числами не є однаковою. Для деяких із цих чисел вона є помітно вищою відносно сусідів. Такі числа часто називають “магічними”. Згідно з даними рис. 9.1 до “магічних” кластерів можна зарахувати кластери C_{11} , C_{15} , C_{19} , C_{60} . За визнанням самих авторів відкриття фулеренів, воно розпочалося з того, що було виявлено, що за певних умов одержання пучків пари вуглецю кластер C_{60} у пучку може стати “супермагічним”, тобто інтенсивність піка C_{60} в її розподілі за розмірами кластерів може дуже сильно переважати інтенсивність піків усіх інших кластерів.

Принцип дослідження, який використовувався під час піонерських робіт з вивчення кластерів вуглецю в широкому діапазоні масових чисел (від двох до двохсот), ілюструє рис. 9.2, на якому показано поперечний розріз стрижневого елемента експериментальної установки, розробленої Р. Смоллі для дослідження сполук і кластерів тугоплавких елементів – джерела надзвукового молекулярного пучка з лазерним випаровуванням.

За допомогою магнітного клапана гелій, тиск якого на вході міг змінюватися у широких межах аж до 9 атм., через отвір діаметром в 1 мм подається в канал, де міститься графітова мішень, яка обдувається газовим потоком. Гелій подається в режимі імпульсів, тривалість імпульсу близько 1 мс. Приблизно посередині імпульсу газового потоку вмикається лазер, що працює у режимі модуляції добротності. Промінь лазера фокусується на графітовий диск, випаровуючи струмінь пари вуглецю. Диск обертається і переміщається у своїй площині, щоб запобігти утворенню поверхневих раковин під час випаровування. Багатофотонна іонізація і нагрівання плазми, що утворюється, обмежують кількість матеріалу, що утворюється за один постріл лазерної гармати. Це гарантує

формування початкової пари з окремих атомів або дуже дрібних молекул типу C_2 або C_t .

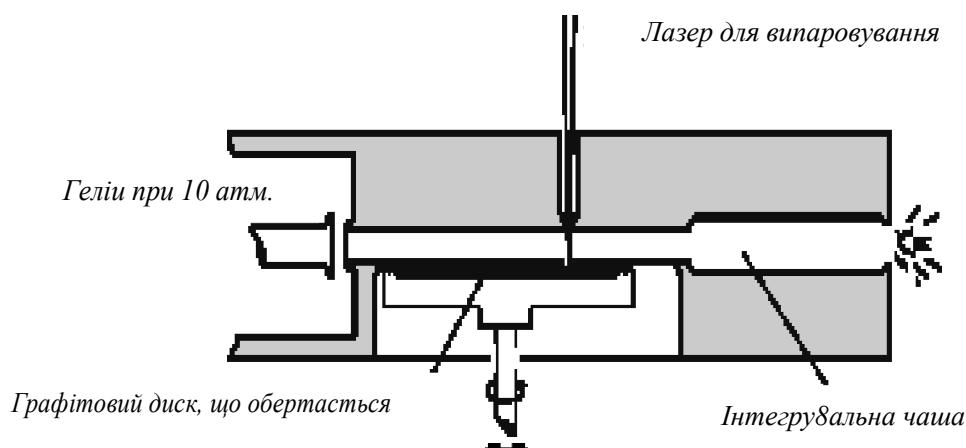


Рис. 9.2. Джерело для отримання кластерних молекулярних пучків тугоплавких елементів методом лазерного випаровування. Інтегрувальну чашу можна знімати.

В експериментах з вуглецем як мішень використовували графітовий диск, що повільно обертася. Це забезпечувало збереження високої якості поверхні, що опромінювалася. Для опромінення використовувався лазер з довжиною хвилі 532 нм, тривалістю імпульсу 5 нс і енергією 30—40 мДж.

Випаруваний вуглець захоплюється потоком гелію, змішується з ним і в результаті охолоджується. Охолоджуючись, пара починає конденсуватися в кластери. Ступінь кластеризації можна регулювати, змінюючи тиск гелію, момент увімкнення лазерного імпульсу щодо середини газового імпульсу, а також довжину і геометрію каналу поза графітовим диском. У кінці газового каналу могла розміщатися інтегрувальна чаша, роль якої зводилася до того, щоб збільшувати час кластеризації й інших реакцій, які проходять у пучку пари вуглецю перед початком його надзвукового розширення.

Після кластеризації пучок через сопло зазнає надзвукового розширення у велику вакуумну камеру. Оскільки таке розширення є адіабатичним, компоненти газового пучка охолоджуються до декількох кельвінів. Після того як внаслідок розширення діаметр газової хмаринки в декілька десятків разів перевищить діаметр сопла, зіткнення між частинками в потоці газу, що розширюється, сходять нанівець. Це сприяє формуванню вузького, гостро спрямованого розподілу частинок, за швидкостями придатного для мас-спектроскопічного детектування, яке дає змогу встановити

розподіл компонентів пари за масами, що дає дуже цінну інформацію про кластери, які сформувалися у пучку.

Детальні дослідження інтенсивності піка C_{60} показали, що вона дуже сильно залежить від умов кластеризації вуглецю. Залежно від цих умов її перевага над інтенсивністю піків від кластерів з сусідніми значеннями масових чисел може змінюватися у широких межах — приблизно від двох до п'ятдесяти разів. Залежність виду мас-спектрів кластерів вуглецю від умов їхнього формування показано на рис. 9.3.

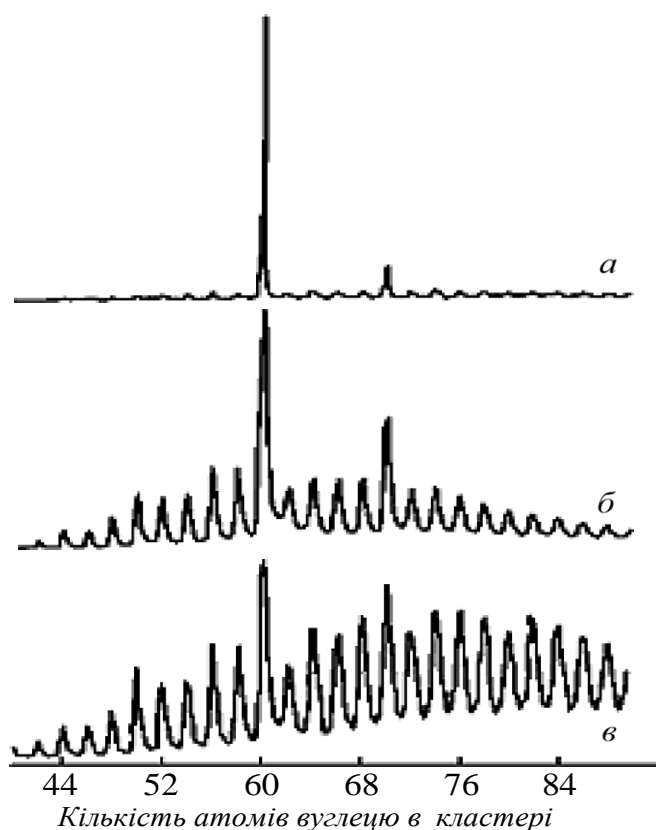


Рис. 9.3. Мас-спектри вуглецевих кластерів в околі C_{60} , що ілюструють зростання відносної інтенсивності піка C_{60} при зміні умов кластеризації: а — максимальний тиск гелію в каналі для формування пучка пари вуглецю, наявна інтегрувальна чаша; б — максимальний тиск гелію в каналі для формування пучка пари вуглецю, відсутня інтегрувальна чаша; в — тиск гелію в каналі для формування пучка пари вуглецю невеликий, відсутня інтегрувальна чаша (Згідно з Керл Р.Ф. УФН, 168 (1998) 331а)

Як можна бачити, інтенсивність піка кластера C_{60} стає тим більшою, чим більше часу залишається для високотемпературних (за кімнатної температури і вище) зіткнень між кластерами вуглецю. Основний висновок, який випливає з цього результату, полягає в

тому, що не всі об'єднання вуглецю, які виникають під час кластеризації, є однаково стабільними, однаково “живучими”. З-поміж них найстабільнішим є кластер C_{60} , оскільки саме він “виживає” у разі збільшення кількості хімічно активних зіткнень, про що свідчить інтенсивність його піка. Достатньо “живучим”, як бачимо, є також кластер C_{70} .

Іншою особливістю мас-спектрів, показаних на рис. 9.3, є те, що всі три із наведених розподілів фіксують кластери тільки з парною кількістю атомів вуглецю, тоді як в області кластерів з кількістю атомів, меншою від 25, з порівнянною інтенсивністю фіксуються як парні, так і непарні кластери (рис. 9.1). Експерименти показали: якщо істотно зменшити час, упродовж якого можуть проходити хімічні реакції в пучку пари вуглецю, то можна знайти такі умови кластеризації, за яких як парні, так і непарні кластери з порівнянною інтенсивністю будуть спостерігатися й в околі кластера C_{60} . Це ще раз свідчить, що кластери, які за певних технологічних умов формуються в паровій фазі з атомів вуглецю, мають різну стабільність щодо впливу хімічно активних зіткнень. Великі кластери з непарною кількістю атомів є набагато менш стабільними за парні кластери і зникають під час взаємодії внаслідок зіткнень.

Стабільність вуглецевих структур, як і будь-якої іншої структури, залежить передовсім від наявності обірваних хімічних зв'язків – чим їх менше, тим структура стабільніша. Це дає один із ключів до розгадки можливої структури виявлених кластерів вуглецю.

Якби атоми, що формують “важкі” кластери вуглецю, володіли тривимірним оточенням, то неминуче існували б нееквівалентні позиції цих атомів у структурі – в об'ємі та на поверхні комплексу. Звідси випливала би неминучість певної кількості обірваних хімічних зв'язків у такій структурі, а отже, невисокий ступінь її “виживання” під час зіткнень із аналогами. Тому логічно вважати, що атоми, які формують стабільні кластери вуглецю, найімовірніше розміщуються в моноатомному шарі, для якого не існує поняття об'єму і поверхні.

Щоби моноатомний шар не мав обірваних зв'язків на краях, він повинен замикатися сам на себе. Це приводить до висновку, що за своєю будовою виявлені кластери мають форму замкнутих вуглецевих каркасних структур. Оскільки найстабільнішим з них є кластер C_{60} , то у відповідній йому каркасній структурі з 60 атомів вуглецю не повинно бути жодного обірваного хімічного зв'язку, позиції атомів мають бути еквівалентними, в структурі повинні бути

відсутні будь-які особливі точки, що могли б зумовлювати її підвладність хімічному впливу. Найповніше всі ці вимоги задовольняє молекулярна структура кластера C_{60} , в якій атоми, що формують молекулу, розміщуються у вершинах зрізаного ікосаедра.

Ікосаедр — це просторова фігура з двадцятьма правильними трикутниками, які сходяться у дванадцяти вершинах (рис. 9.4). Якщо ці вершини зрізати площинами на відстані від них, що дорівнює одній третій стороні трикутника, то отримаємо зрізаний ікосаедр, який показано на рис. 9.5. Ребра зрізаного ікосаедра і формують каркас фулерена C_{60} .

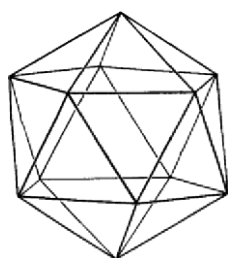


Рис. 9.4. Правильний ікосаедр

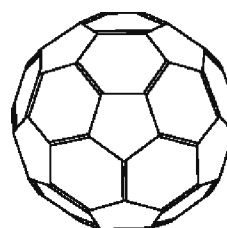


Рис. 9.5. Зрізаний ікосаедр

Як бачимо, зрізаний ікосаедр — це фігура, сформована 20 правильними шестикутними гранями (гексагонами) та 12 правильними п'ятикутними гранями (пентагонами), яка нагадує футбольний м'яч. Атоми молекули C_{60} розташовуються на поверхні сфери у вершинах зрізаного ікосаедра, займаючи абсолютно еквівалентні позиції, мають кожен трьох найближчих сусідів, утворюючи з ними два одинарні $C-C$ та один подвійний $C=C$ зв'язки. У п'ятикутниках і шестикутниках хімічні зв'язки між атомами вуглецю нееквівалентні: перші — одинарні, другі — по чергово одинарні та подвійні. Кожен із шестикутників межує з трьома п'ятикутниками і трьома шестикутниками. П'ятикутники безпосередньо між собою не межують, кожен із них межує лише з шестикутниками. Фулерен C_{60} , що має форму зрізаного ікосаедра, часто називають бакмінстерфулереном.

Загалом фулеренами називають вуглецеві багатоатомні молекули із загальною формулою C_l (l — парне число), в яких атоми розміщуються на поверхні випуклого замкненого багатогранника сферичного або сфероїдального типу. Зображають фулерени по-різному: у вигляді зрізаного ікосаедра, показаного вище, між вершинами якого наведено одинарні й подвійні хімічні зв'язки; у вигляді каркаса з кульками-атомами у вершинах; за допомогою хмаринки електронної густини або за допомогою діаграм Шлегеля.

Діаграма Шлегеля — це подання молекули сферичного або сфероїдного типу на площині, де всі атоми вуглецю пронумеровані за годинниковою стрілкою, починаючи з шестикутника. Умовно діаграму Шлегеля фулерена можна отримати, проколовши будь-який його багатокутник у центрі й розтягнувши дірку, що утворилася, до кола такого діаметра, за якого всі вершини просторового багатогранника розташуються в одній площині. Звичайно, багатокутники і довжини їхніх сторін будуть сильно деформовані, але зате залишиться основне — наочне зображення взаємного розташування усіх атомів вуглецю у молекулі-фулерені. Зовнішнім багатокутником, який обрамляє діаграму Шлегеля фулерена, є п'ятикутник або шестикутник. На прикладі молекули C_{60} всі чотири варіанти подання фулеренів показано на рис. 9.6.

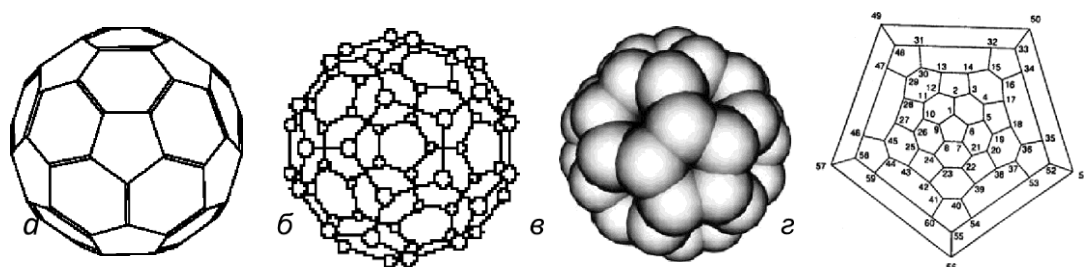


Рис. 9.6. Схематичне зображення фулерена C_{60} а — як ікосаедра з відзначенням подвійних зв'язків; б — кульками атомів у вершинах, з'єднаних стержнями; в — у вигляді електронно-ї «хмаринки»; г — діаграмою Шлегеля з пронумерованими атомами вуглецю

Сьогодні доведено існування величезної кількості різних фулеренів: так званих нижчих фулеренів (C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{90}), середніх фулеренів (C_{50} , C_{54} , C_{58}), гіперфулеренів (C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{90}), а також фулеренів-гігантів (C_{40} , C_{540} , C_{960}) -

9.2. СТРУКТУРА ФУЛЕРЕНІВ

Найефективнішим способом отримання кластерів C_{60} є випаровування графіту. Основною особливістю графіту як кристалічної структури є, як зазначалося, формування його з хімічно стабільних двовимірних мембран завтовшки в один атом. Розірвати мембрану доволі важко, але відділити мембрани одну від одної, зважаючи на те, що вони зв'язані між собою слабкими ван-дер-ваальсовими силами, легко — пригадайте, як легко пише олівець з

графітовим стержнем. Тому природно допустити, що саме такі мембрани повинні відігравати істотну роль у формуванні кластерів.

Двовимірною мембраною графіту — це плоска періодична структура, у кожному вузлі якої дотикаються три гексагональні комірки, як показано на рис. 9.7.

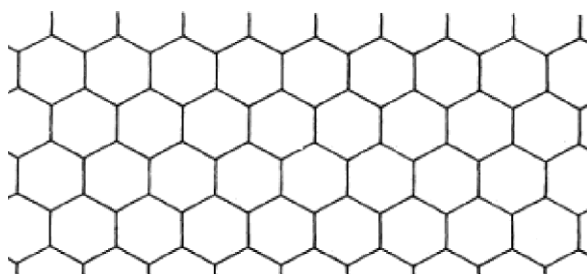


Рис. 9.7. Гексагональна кристалічна структура шару графіту

Однак шар, вибудований самими шестикутниками, не можна замкнути сам на себе, утворивши просторову структуру без зайвих перекривань чи незаповнених ділянок.

З математики відомо, що такого результату можна досягти, упровадивши в гексагональний шар дванадцять п'ятикутників. Як стверджує правило Ейлера, жорстка фігура з будь-якою парною кількістю вершин > 24 може бути побудована з 12 п'ятикутників та $(-20)/2$ шестикутників.

З органічної хімії відомо, що молекули з ненасиченими зв'язками, в яких п'ятичленні кільця межують одне з одним, є дуже нестабільними.

Із зазначених даних математики і хімії випливає, що:

1. Замкнуті вуглецеві каркаси можуть бути вибудовані з шестикутників і п'ятикутників.

2. Замкнуті вуглецеві каркаси з шестикутників і п'ятикутників будуть володіти парною кількістю вершин і різним ступенем стабільності: стабільнішими із цих структур будуть ті, в яких буде менша кількість п'ятикутників, що межують між собою.

У сукупності ці два висновки безпосередньо пояснюють як домінування кластерів вуглецю з парною кількістю атомів, так і розподіл цих кластерів у їхніх мас-спектрах у поняттях вуглецевих молекулярних каркасних структур, оскільки саме такі молекули не мають обірваних зв'язків і тому повинні бути порівняно (і при тому у різному ступені) хімічно інертними.

З правила Ейлера, яке вимагає дванадцяти п'ятикутників для замикання гексагонального шару, безпосередньо впливає, що для того, щоб такі п'ятикутники не мали жодної спільної точки, структура повинна містити щонайменше $5 \times 12 = 60$ атомів. Якщо ці 60 вершин об'єднати за допомогою двадцяти шестикутників (кожен шестикутник матиме по одній спільній стороні з трьома іншими, тому в середньому на один шестикутник припадатимуть три вершини), то і отримаємо молекулу вуглецю C_{60} . Отже, секрет стабільності фулерена C_{60} виявляється надзвичайно простим.

Відповідно до сказаного, чим менше атомів у фулерені, тим більша питома частка п'ятикутників у його структурі, тим менша стабільність фулерена. Найменший фулерен, який міг би існувати відповідно до правила Ейлера, – це замкнута фігура, яка складається з дванадцяти правильних п'ятикутників – додекаедр. Оскільки у кожній вершині додекаедра сходяться три п'ятикутники, то кожна із вершин належить п'ятикутнику тільки на третину, а отже, кожен п'ятикутник поставляє замкнутій фігурі $5/3$ вершин. А дванадцять з них вносять $12 \times 5/3 = 20$ вершин, тобто найменшим фулереном може бути молекула C_{20} . Але внаслідок дуже високого ступеня викривленості і високої реакційної здатності така молекула вуглецю мала би бути дуже нестабільною. З іншого боку, проблематичним видається і формування молекули C_{20} , оскільки вона не містить шестикутників, а отже, шестикутні графітові кільця не є доброю вихідною базою для її формування.

Першим доказом можливості існування додекаедричної структури на основі вуглецю був синтез молекули $Ti_{8}C_{12}$, яка є аналогом молекули C_{20} , оскільки має ту саму структуру. У молекулах фулерена атоми вуглецю розміщуються на замкнутій поверхні і кожен із них має трьох найближчих сусідів. У молекулі $Ti_{8}C_{12}$ кожен атом титану теж має сусідні три однотипні атоми – атоми вуглецю. Позиції атомів вуглецю теж еквівалентні: два їхні сусіди – атоми титану, один – атом вуглецю. Пізніше вдалося синтезувати та виділити і сам фулерен C_{20} , використовуючи як вихідний матеріал гідрогенізовану форму вуглецю $C_{20}H_{20}$, заміщаючи в ній атоми водню на атоми бромів, які слабше зв'язуються з вуглецем, з кінцевою газофазною дебромінізацією сполуки.

Технологічні експерименти показують, що під час формування кластерів замкнутих каркасних структур C_n спостерігаються певні “магічні” значення масового числа n . Такими “магічними” числами є

$l = 50$ і 28 — в окремих дослідках спостерігалися мас-спектри, в яких сигнали від C_{50} і C_{28} конкурували із сигналом від C_{60}

Вважається, що “магічність” певних значень масових чисел l зв’язана з принциповими змінами у взаємному розташуванні п’ятикутників і шестикутників у складі фулеренів, які відбуваються за цих l .

У найменших із можливих фулеренів п’ятикутники абсолютно домінують, маючи велику кількість спільних і вершин, і ребер. Коли l досягає значення 28 , п’ятикутники фулерена вперше можуть розімкнутися на трійки, спільна вершина яких не має ребер, які би з’єднували її з аналогічними вершинами інших трійок п’ятикутників. Таких трійок п’ятикутників, зрозуміло, є чотири. Відповідно є чотири шестикутники, які у найбільш симетричній молекулі C_{28} «росторо» розташовуються навпроти спільних вершин трійок п’ятикутників. Між собою трійки п’ятикутників межують за допомогою спільних ребер. Оскільки у таких трійках протилежних до спільної вершини п’ятикутників “зовнішніх” ребер є також три і кожне із них є спільним для двох трійок п’ятикутників, що дотикаються на цьому ребрі, то таких ребер дотику між різними трійками п’ятикутників є шість.

Наступним “магічним” значенням масового числа l є 50 . Молекула C_{50} є найменшим фулереном, в якому п’ятикутники можуть бути розділені на пари, що не межують між собою.

“Наймагічнішим”, як уже зазначалося, є масове число $l = 60$: фулерен C_{60} є найменшою молекулою, в якій п’ятикутники на поверхні сфери можуть бути розділені повністю. Діаграми Шлегеля найсиметричніших ізомерів фулеренів C_{28} , C_{50} і C_{60} показані на рис. 9.8.



Рис. 9.8. Діаграми Шлегеля найсиметричніших ізомерів фулеренів C_{28} , C_{50} і C_{60}

Як можна звернути увагу, ми не говоримо про те, що в тій чи іншій молекулі п’ятикутники розділені, а про те, що вони можуть бути

розділені. Цим підкреслюється той факт, що взаємні конфігурації п'ятикутників і шестикутників за заданої кількості атомів у фулерені можуть бути різними. Ці різні конфігурації відповідають різним ізомерам фулерена. А кількість таких ізомерів може бути дуже великою. Так, наприклад, один тільки фулерен C_{60} має 1812 ізомерів. Три із них показані на рис. 9.9. Найстабільнішим серед ізомерів є той, який володіє найменшою вільною енергією. Для молекули C_{60} — це фулерен у вигляді зрізаного ікосаедра.

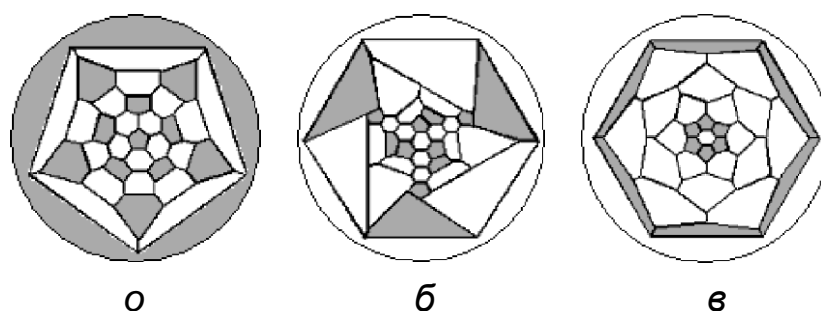


Рис. 9.9. Діаграми Шлегеля деяких можливих ізомерів фулерена C_{60} .
 а — найстабільніший ізомер, що має вигляд зрізаного ікосаедра; б та в — інший можливий вигляд ізомерів фулерена C_{60}

Якщо вважати, що для побудови фулерена, відповідно до правила Ейлера, необхідно 12 п'ятикутників і певна кількість шестикутників, і зауважити, що кожен поверхневий атом має трьох найближчих сусідів, то легко встановити зв'язок між кількістю атомів у молекулі фулерена C_n та кількістю поверхневих шестикутників у ній m :

$$n = 20 + 2m. \quad (9.1)$$

З (9.1), зокрема, легко бачити, що для молекули фулерена C_{60} кількість шестикутників становить 20. Для побудови молекули фулерена C_{70} , сигнал якої в мас-спектрах з домінуванням фулерена C_{60} практично завжди є другим за інтенсивністю в діапазоні мас C_{40} — C_{80} , потрібно вже 25 шестикутників. Правдоподібно, що найбільш стабільним для фулерена C_{70} є ізомер, структуру якого можна отримати введенням пояса, що складається з додаткових п'яти шестикутників, в екваторіальну область фулерена C_{60} . Щоби побудувати цю структуру, зорієнтуємо молекулу C_{60} так, щоби зверху і знизу в центрі півкулі були розміщені п'ятикутники. Крім центрального п'ятикутника, у кожній із них міститиметься ще по п'ять п'ятикутників, орієнтованих вершинами до нього. Якщо тепер

розрізати С — С зв'язки, що з'єднують верхню і нижню півсфери, відділити їх одну від одної, повернути одну із півсфер відносно іншої на $1/9$ оберту, ввести в екваторіальну область струну з десяти атомів вуглецю і знову з'єднати півсфери так, щоб кожен атом вуглецю мав трьох найближчих сусідів, то отримаємо фулерен C_{70} . Його діаграма Шлегеля показана на рис. 9.9.



Рис. 9.9. Діаграми Шлегеля гіпотетично найстабільнішого з ізомерів фулерена C_{70}

Загальний вигляд найстабільніших ізомерів деяких найцікавіших фулеренів С, показано на рис. 9.11.

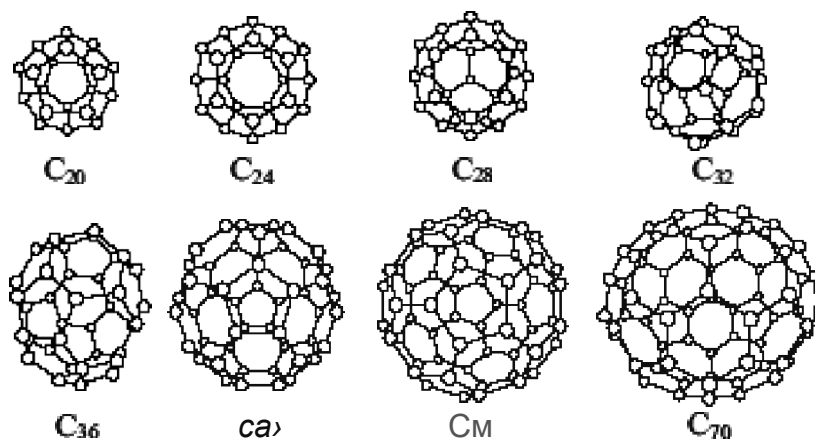


Рис. 9.11. Сім'я фулеренів $C_{20} - C_{70}$

Загалом структура вуглецевих кластерів з обов'язкових дванадцяти п'ятикутників і необхідної кількості шестикутників притаманна, очевидно, тільки стійким ізомерам нижчих, середніх і гіперфулеренів. Щодо фулеренів-гігантів C_{240} , C_{540} , C_{960} , які є композиціями C_{60} (кратне 60), ситуація, можливо, є іншою. Як і попередні, ці фулерени теж можуть бути вибудовані з п'ятикутників і шестикутників, бо дванадцять перших згортають у замкнуту фігуру плоский шар, вимощений останніми, з будь-якою, більшою за 24, парною кількістю вершин. Але структури, які отримують, є далекими

за формою від сферичних чи сфероїдних. Їхній вигляд нагадує багатогранник ікосаедральної конструкції з виступами на поверхні в місцях, що відповідають упровадженню п'ятикутників у шар з шестикутників. Вигляд можливих конструкцій такого роду на прикладі моделей фулеренів-гігантів C_{240} і C_{540} показано на рис. 9.12.

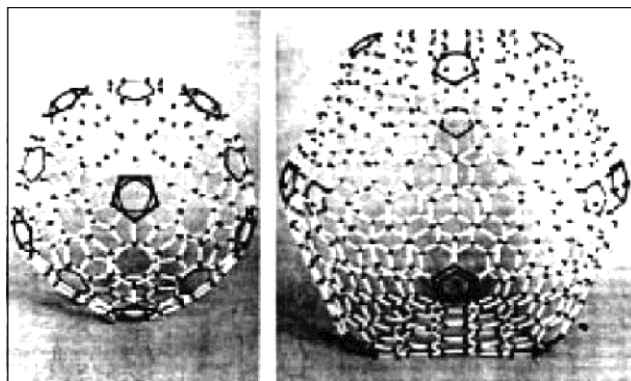


Рис. 9.12. Молекулярні моделі фулеренів-гігантів C_{240} (ліворуч) і C_{540} (праворуч), побудовані з 12 п'ятикутників і 19 та 260 шестикутників відповідно

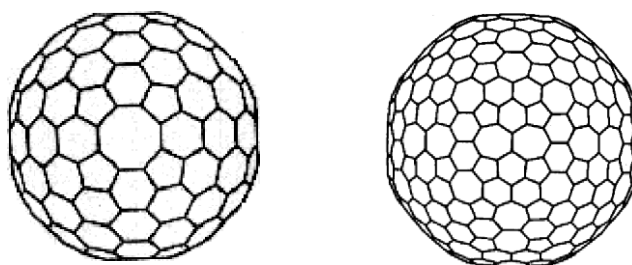


Рис. 9.13. Ліворуч — фулерен C_{x40} : 24 пентагони, 92 гексагони і 6 октагонів. Праворуч — фулерен C_{s40} . 76 пентагонів, 132 гексагони і 64 гептагони

Форму, значно наближенішу до сферичної, мають молекули C_{x40} і C_{s40} , які містять іншу, ніж дванадцять, кількість п'ятикутників, а також додатково багатокутники з поворотними осями симетрії вищого за шість порядку. Вигляд таких фігур фулеренів наведено на рис. 9.13.

9.3. СТАБІЛЬНІСТЬ ФУЛЕРЕНІВ

Стабільність вуглецевих кластерів визначає їхню здатність виживати в різних зовнішніх умовах, і, що не менш важливо, придатність для створення на їхній основі інших структур, які можуть мати практичне застосування.

Прямими експериментами було встановлено, що якщо у вуглецеву пару на стадії її кластеризації за умов, що забезпечують формування у порівнянних кількостях як парних, так і непарних кластерів вуглецю, додавати різні газоподібні хімічні реагенти, наприклад, NO чи SOS , то у мас-спектрах продуктів реакції непарні вуглецеві піки зникають, а парні з кількістю атомів вуглецю 40 і більше залишаються незмінними. Це свідчить, що фулерени C_n не мають обірваних зв'язків і тому залишаються стабільними і хімічно пасивними, тоді як кластери з непарним n мають обірвані зв'язки, внаслідок чого вони значно активніші хімічно, а відтак нестабільні.

Виживанню кластерів вуглецю з парною кількістю n , зокрема і за рахунок кластерів з непарним n , сприяє характер розпаду кластерів. Дослідження мономолекулярного розпаду кластерів вуглецю з $n > 30$ показує, що для кластерів з парним значенням n основний канал розпаду пов'язаний з відщепленням фрагмента C_2 . За розпаду кластерів з непарною кількістю атомів вуглець, найімовірніше, відщеплюється атомарно, як C_1 . Отже, виникає ситуація, яка сприяє виживанню кластерів з парною кількістю n , а частка кластерів з непарним n є дуже незначною.

Для встановлення механізму розпаду кластерних іонів вуглецю з гіпотетичною фулереновою структурою досліджувалася її фотодисоціація. Схема експерименту була дуже витонченою і заслуговує, щоб про неї сказати окремо. Її ілюструє рис. 9.14.

Ідея експерименту була такою. У первинному мас-спектрометрі сепаруються іони бажаного кластера. Пучок таких іонів подається у поле впливу лазерного випромінювання. Під впливом цього випромінювання іони дисоціюють. Продукти дисоціації аналізуються другим мас-спектрометром.

Мас-спектр продуктів фотодисоціації іонів C_n^+ за густини енергії лазерного випромінювання 59 мДж/см^2 показано на рис. 9.15. Він фіксує, щонайменше, дві цікаві закономірності фоторозпаду досліджуваного об'єкта. По-перше, всі кластери вуглецю, що

виникають у процесі фотодисоціації первинного кластера C_{60} .
втрачають під час розпаду тільки парну кількість атомів.

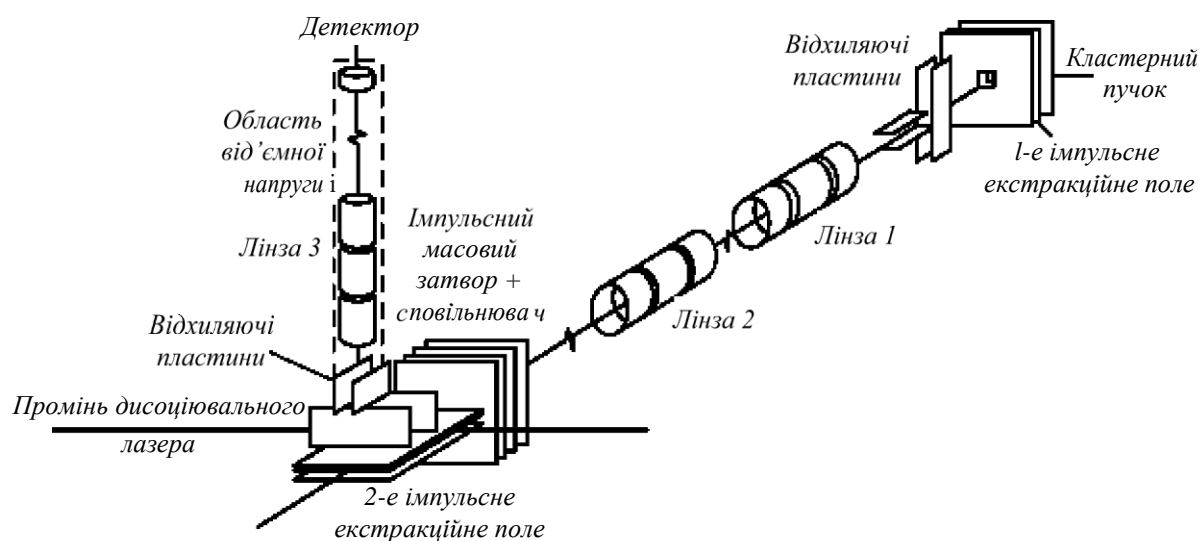


Рис. 9.14. Тандемний часово-пролітний мас-спектрометр. Молекулярний пучок потрапляє в область екстракції "первинного мас-спектрометра, до сіток якого прикладається імпульсна напруга 2000 В. Дефлектори знижують швидкість молекулярного пучка. Одиначні лінзи фокусують пучок іонів. За допомогою затвора іони сепаруються за масами, потім дисоціюють під дією лазерного випромінювання й аналізуються за допомогою другого часово-пролітного мас-спектрометра. (Згідно з O'Brien S.C., Heath J.R., Curl R.F., Smally R.E.J. Chem. Phys., 88 (1988) 220)

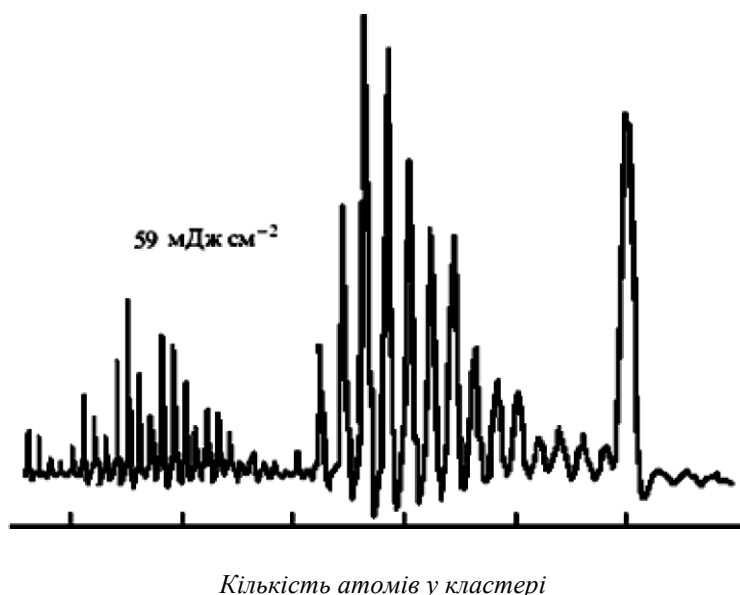


Рис. 9.15. Спектр фрагментів фотодисоціації іонів Z_{60} за густини енергії лазерного випромінювання 59 мДж/см^2 . (Згідно з O'Brien S.C., Heath J.R., Curl R.F., Smally R.E.J. Chem. Phys., 88 (1988) 220)

По-друге, фоторозпад кластерів через втрату парних складників припиняється різко і це припинення відбувається на кластері C_{52}^+ . Після цього кластера спостерігається ціла смуга іонних фрагментів, продуктів фотодисоціації, з кількістю атомів вуглецю в околі 15–20.

Наведений мас-спектр свідчить не тільки про те, що фотодисоціація іона C_{60}^+ відбувається через втрату парної кількості атомів, а також і про те, що сам фоторозпад є багатостадійним. Очевидно, після відділення нейтрального фрагмента, який містить парну кількість атомів, каркас фулерена, що залишився, замикається. Цей процес відділення парних фрагментів може продовжуватися доти, доки в результаті чергового відокремлення парного фрагмента не утворюється іон C_{32}^+ . На цьому рубежі характер дисоціації кластерів вуглецю різко змінюється. Швидше за все, це відбувається з такої причини. C_{32} – невелика молекула фулерена з достатньо напруженим каркасом. Внаслідок цих напружень вона виявляється нездатною знову замкнутися після втрати декількох атомів вуглецю. Замість цього раптове вивільнення енергії деформації, яке відбувається під час відкриття каркасу, викликає відділення великого нейтрального фрагмента.

Зрозуміло, що замикання каркасу кластера після відділення парного фрагмента не може відбутися як одиничний акт, оскільки різні кластери відрізняються не тільки кількістю атомів, а й їхньою просторовою конфігурацією. Тому утворення нового кластера повинно супроводжуватися і перебудовою фулеренових кілець, яка повинна тривати доти, доки не сформується найстабільніший для цього кластера ізомер (якщо вистачить часу для такої перебудови). Очевидно, що активаційні бар'єри для перебудови кілець на поверхні фулеренових іонів значно нижчі за активаційний бар'єр для дисоціації типового фулеренового іона, яка вимагає розриву хімічних зв'язків. Висоту цього бар'єра для різних молекул C_n можна оцінити з енергетичних міркувань.

Характер зміни енергії, яка припадає на один атом вуглецю в конфігурації C_n з найнижчою для кожного масового числа фулерена енергією, залежно від розміру фулеренового кластера ілюструють дані рис. 9.16. Як видно, ця енергія монотонно зменшується зі збільшенням масового числа n фулерена. Для значень $n = 60$ і 70 , що відповідають найстабільнішим фулеренам, зазначена енергія характеризується локальними мінімумами.

Враховуючи, що енергія зв'язку молекули C_2 дорівнює 6,21 еВ і використовуючи результати, наведені на графіку, можна визначити сумарну зміну енергії під час дисоціації. Так, сумарна зміна енергії для процесу



становить $\Delta E = 0.7$ еВ, тоді для дисоціації фулерена C_6



відповідна величина $\Delta E = 11.2$ еВ.

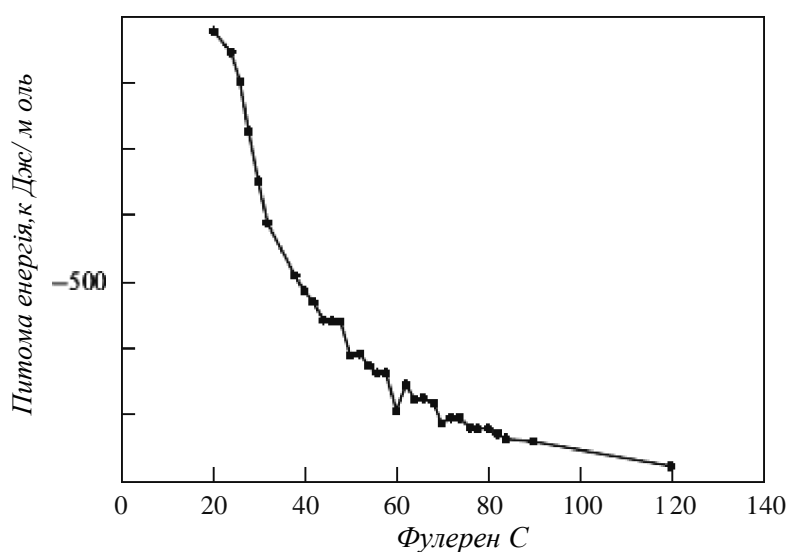


Рис. 9.16. Залежність енергії "і", що припадає на один атом вуглецю, від розміру фулеренового кластера для структур фулеренів з найнижчою енергією (Згідно з Murry R.L., Strout D.L., Scuseria G.E. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 138 (1994) 113)

Активаційний бар'єр для дисоціації молекули не може бути меншим, ніж енергія дисоціації, тому фулерен C_{60} уже стабільний, оскільки 11.2 еВ — це дуже значна величина. До того ж, у такій великій молекулі, як C_{60} , є багато можливостей для внутрішнього перерозподілу надлишкової енергії, що може отримуватися ззовні, і завдяки якій молекула повертається в основний стан. Навіть поглинаючи квант енергії, що не надто перевищує значення, необхідне для мономолекулярної дисоціації, молекула C_{60} практично не зазнає мономолекулярного розпаду, а майже повністю втрачає цю енергію через інфрачервоне перевипромінювання за рахунок коливних процесів.

9.4. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ФУЛЕРЕНІВ

Все сказане вище про структуру кластерів вуглецю, які фіксуються у мас-спектрах продуктів лазерного випаровування графіту в атмосфері гелію — це тільки логічні висновки з наявних результатів мас-спектральних та інших досліджень, хоча й дуже аргументовані, переконливі і практично безальтернативні. Але мас-спектральний аналіз дає змогу ідентифікувати тільки масу кластерів вуглецю у конденсаті, однак не дає жодної інформації про взаємне розташування атомів у кластері. Таку інформацію можна одержати на підставі результатів спектральних досліджень, найпридатнішими з яких у такому разі є спектри поглинання та комбінаційного розсіювання електромагнітного випромінювання, а також спектри ядерного магнітного резонансу (ЯМР).

Будь-яка молекула може коливатися й обертатися щодо свого центра інерції. У першому наближенні окремі види молекулярних рухів — рух електронів, коливання й обертання молекули — можна вважати незалежними. Тому повну енергію будь-якого стаціонарного стану молекули можна подати у вигляді суми:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (9.4)$$

де E_e — енергія, зумовлена електронною конфігурацією; E_v — енергія, що відповідає коливному руху молекули; E_r — енергія, що відповідає її обертальному руху.

З експерименту і квантово-механічних розрахунків відомо, що коливна та обертальна енергії E_v і E_r можуть, як і E_e , набувати лише дискретних значень. У найпростішому випадку двоатомної молекули квантово-механічний розрахунок дає

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_v, \quad (9.5)$$

де v — так зване коливне квантове число, яке може набувати тільки цілих значень: 0, 1, 2, 3 і так далі; ω_v — власна частота класичного гармонійного осцилятора.

Для коливного квантового числа v є правило відбору

$$\Delta v = \pm 1. \quad (9.6)$$

Це означає, що, з огляду на коливні процеси, молекула може здійснювати енергетичні переходи тільки між сусідніми коливними енергетичними рівнями.

Обертальна енергія двоатомної молекули у квантово-механічному наближенні може бути записана як

$$E = \frac{h^2 J(J+1)}{2I} \quad (9.7)$$

де J — обертальне квантове число (квантове число моменту імпульсу), що також може набувати тільки цілих значень: 0, 1, 2, 3 і так далі; I — момент інерції молекули відносно осі, що проходить через її центр інерції.

Для обертального квантового числа J є правило відбору

$$\Delta J = \pm 1. \quad (9.8)$$

Зважаючи на співвідношення (9.4)—(9.8), бачимо, що енергетичні спектри молекул набагато складніші, ніж аналогічні спектри атомів, що природно, оскільки молекули мають значно складнішу структуру. Повна енергія молекули відповідно до співвідношень (9.4), (9.5) і (9.7) дорівнює

$$E = E_e + (v + \frac{1}{2})\hbar\omega_v + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (9.9)$$

І з експериментальних досліджень, і з теоретичних розрахунків відомо, що енергетична відстань між обертальними рівнями молекул значно менша, ніж відстань між коливними рівнями, яка, своєю чергою, значно менша від відстані між електронними рівнями. Зважаючи на це, структуру енергетичних рівнів молекули схематично можна подати так, як показано на рис. 9.17.

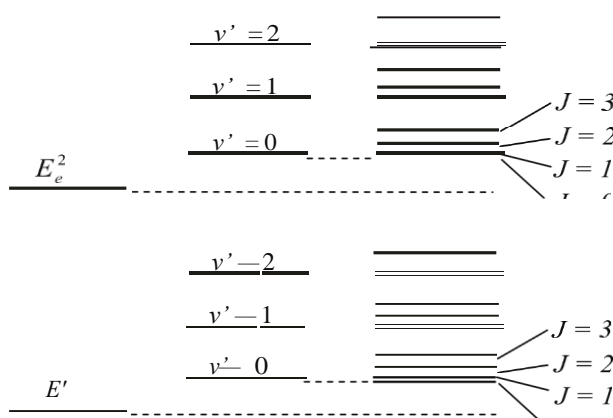


Рис. 9.17. Схема формування енергетичних рівнів молекули.

Енергетичний спектр молекули з урахуванням всіх його складових показаний системою рівнів, що формують правий крайній на рисунку стовпець

В основному стані молекули всі три її складові енергії – електронна, коливна й оберտальна – мають мінімум. Якщо молекулі надають енергію, яка збігається з інтервалом між двома довільними дискретними рівнями, перехід між якими дозволений правилами відбору, вона переходить у збуджений стан, поглинаючи квант світла. Здійснюючи дозволений все тими самими правилами відбору перехід зі збудженого в один з нижчих енергетичних станів, вона випромінює фотон відповідної енергії. Спектральні положення ліній таких переходів є “мітками”, на підставі яких за спектрами поглинання і випромінювання можуть бути ідентифіковані ті чи інші молекули.

Спектри поглинання і випромінювання, які відповідають переходам між обертальними енергетичними рівнями молекул, лежать у дальній інфрачервоній або навіть міліметровій області електромагнітного випромінювання. Поглинання і випромінювання, яке супроводжується зміною коливного стану молекули, реалізується у середній і ближній інфрачервоній області спектра. Змінам електронної конфігурації молекули відповідають збудження, що потрапляють у видиму та ультрафіолетову області спектра.

Згідно з класичними уявленнями обертання або коливання двоатомної молекули може зумовлювати випромінювання електромагнітних хвиль тільки для молекули, яка має відмінний від нуля дипольний момент. Ця умова виконується лише для несиметричних молекул.

Під час коливання несиметричної молекули з деякою частотою ω її дипольний момент змінюється з такою самою частотою, що і зумовлює випромінювання електромагнітних хвиль. Обертальний рух можна подати як суперпозицію двох взаємно перпендикулярних коливань. Тому обертання молекули з відмінним від нуля дипольним моментом теж повинно супроводжуватися випромінюванням електромагнітних хвиль.

Дипольний момент симетричної молекули дорівнює нулю. Внаслідок цього відповідно до класичної електродинаміки коливання та обертання такої молекули не можуть зумовити електромагнітного випромінювання. Квантова механіка дає той самий результат – коливні та обертальні переходи симетричних молекул виявляються забороненими відповідними правилами відбору.

Відповідно до висновків теорії обертальні і коливально-обертальні спектри випромінювання і поглинання на досліді справді

спостерігаються тільки для несиметричних двоатомних молекул і не спостерігаються для молекул симетричних. У складніших молекулах ситуація, відповідно, складніша. Але головний, практично важливий для нас у контексті питання, що розглядається, висновок залишається справедливим — чим симетричніша молекула, тим бідніший за кількістю спектральних ліній її спектр інфрачервоного поглинання і випромінювання.

Поглинання електромагнітного випромінювання зменшує інтенсивність світлового пучка, але не змінює частоти світла. Оскільки молекулам притаманні дискретні енергетичні спектри, то квант світла поглинається молекулою, тільки якщо виконується закон збереження енергії:

$$h\nu = E_f - E_s, \quad (9.10)$$

де $h\nu$ — енергія фотона; E_f і E_s — енергії кінцевого і початкового енергетичних станів молекули відповідно.

Якщо енергія фотона не збігається з енергетичним зазором між рівнями E_f і E_s поглинання світла неможливе. Водночас у такому разі можливе розсіювання світла, яке приводить до зміни його частоти. Цей процес має дві стадії. Пояснимо його за допомогою простої схеми, показаної на рис. 9.18.

На початковому етапі розсіювання світла зі зміною його частоти відбувається поглинання фотона з енергією $h\nu$. Оскільки ця енергія не збігається з енергетичним зазором між рівнями E_f — E_s система переходить у віртуальний стан з невизначеністю енергії

$$\Delta E = (E_f - E_s) - h\nu_0. \quad (9.11)$$

Цей етап процесу схематично показаний на рис. 9.18, а.

Згідно з принципом невизначеності Гейзенберга такий стан може існувати упродовж проміжку часу Δt . Протягом цього часу за рахунок збудження, викликаного фотоном, у молекулі може виникнути власне коливання з частотою ω , або, навпаки, може бути погашене таке саме коливання, якщо молекула до взаємодії з фотоном вже була у збудженому стані. У першому випадку упродовж проміжку часу, що не перевищує Δt , молекула переходить з віртуального у збуджений стан, поглинувши частину енергії фотона величиною ΔE , а у складі світлового пучка, крім лінії з вихідною частотою ν_0 , з'являється нова спектральна лінія з меншою частотою ν .

$$\omega_1 = \omega_0 - \omega_i . \quad (9.12)$$

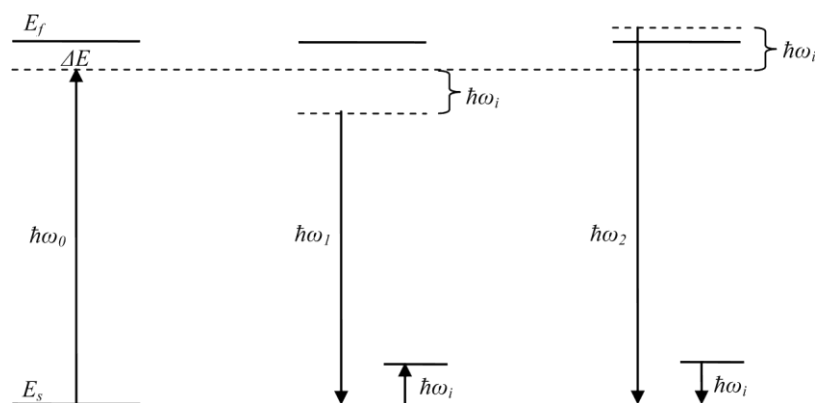


Рис. 9.18. Схематичне пояснення виникнення комбінаційного розсіювання світла

У другому випадку, навпаки, молекула переходить з віртуального стану в основний, віддавши початкову надлишкову енергію, фотону, що веде до появи у складі світлового пучка (знову ж таки на додачу до лінії з вихідною частотою „) спектральної лінії з більшою частотою

$$\omega_2 = \omega_0 + \omega_i . \quad (9.13)$$

І той, і інший процеси є завершальними етапами в розсіюванні світла молекулами, які супроводжуються змінами його частоти, і проходження яких схематично зображено на рис. 9.18, б і в відповідно.

Розсіювання світла молекулами, як бачимо, є, по суті, результатом непружного зіткнення фотонів з молекулами. Частоти розсіяного світла є комбінацією частоти світла, що падає, і частот коливних або обертальних переходів молекул, що розсіюють світло:

$$m = m_0 + i, . \quad (9.14)$$

У появі нових частот у світловому пучку, що пронизує досліджуваний зразок, на додачу до основної під час розсіювання світла молекулами чи іншими утвореннями і полягає ефект комбінаційного розсіювання світла або, як його ще називають, ефект Рамана.

Відповідно до механізму виникнення ефекту ймовірність розсіювання світла буде тим більшою, а інтенсивність розсіяної лінії

тим вищою, чим більшим буде час існування віртуального стану молекули, а отже, чим ближчою буде енергія збуджуючої світлової хвилі до енергетичного зазору між основним і збудженим станом молекули, які беруть участь у взаємодії зі світловою хвилею на першому етапі розсіювання світла.

Зміщення частот під час комбінаційного розсіювання не залежить від частоти збудження. Будь-яка лінія збудження супроводжується певним для тієї чи іншої речовини набором комбінаційних ліній (сателітів), що розташовуються симетрично відносно неї. Інтенсивність сателітів, зміщених у червону область спектра (так званих стоксових ліній), завжди більша від інтенсивності сателітів, зміщених у фіолетову його область (так званих антистоксових ліній), і ця відмінність збільшується зі зростанням величини зміщення. Вказані закономірності схематично проілюстровані на рис. 9.19, на якому висота комбінаційних ліній пропорційна до їхньої інтенсивності.

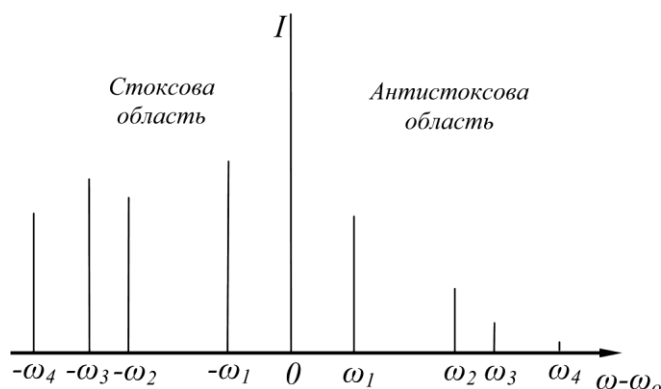


Рис. 9.19. Схематична ілюстрація спектрів комбінаційного розсіювання

Коливні частоти різних середовищ, які модулюють світлові під час комбінаційного розсіювання, зазвичай лежать у межах від 90 до 4000 см^{-1} (довжина хвилі від 90 до 2,5 мкм), тобто в інфрачервоній області спектра. Внаслідок цього вони можуть проявлятися не тільки у спектрах комбінаційного розсіювання, але й у спектрах інфрачервоного поглинання світла. Частоти, що відповідають обертовим процесам, ще нижчі і потрапляють у далекую інфрачервону область спектра або область довжин хвиль міліметрового діапазону.

Молекула, що складається з N атомів, — це система з $3N$ ступенями вільності. З них три ступені вільності відповідають

поступальному руху, а три — обертальному руху молекули як цілого. Решта $\pi = 3N - 6$ ступенів вільності молекули відповідають її різним власним (або, як їх ще називають, — нормальним) коливанням. Саме частоти нормальних коливань проявляються у спектрах комбінаційного розсіювання світла і спектрах інфрачервоного поглинання. Частоти деяких коливань можуть збігатися. Коливання, частоти яких збігаються, називаються виродженими.

Властивості власних коливань молекули, зокрема можливість вироджених коливань, визначаються її симетрією. Елементами симетрії молекули є центр симетрії, площина симетрії, вісь симетрії і дзеркально-поворотна вісь.

Якщо молекула має деякий елемент симетрії, то щодо цього елемента її коливання можуть бути симетричними або антисиметричними. За симетричних коливань симетрія молекули щодо цього елемента симетрії не порушується. За антисиметричних коливань симетрія молекули не зберігається. Ілюстрація симетричних та антисиметричних коливань на простому прикладі лінійної триатомної молекули показана на рис. 9.20.

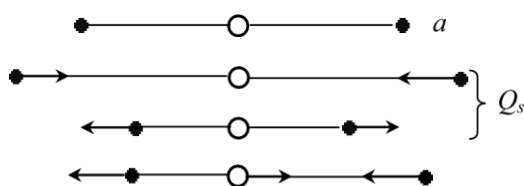


Рис. 9.20. Коливання лінійно-триатомної молекули:
о — рівноважна конфігурація; Q_s — симетричні коливання;
 Q_a — антисиметричні коливання

Якщо яке-небудь коливання молекули є симетричним щодо усіх елементів симетрії, то воно називається повністю симетричним. За повністю симетричних коливань симетрія молекули у будь-який момент часу є однією і тією самою. Повністю симетричні коливання молекули завжди проявляються у спектрах її комбінаційного розсіювання. Антисиметричні і вироджені коливання не завжди проявляються у таких спектрах. Через те кількість ліній в спектрах комбінаційного розсіювання молекули часто є меншою від повної кількості її власних коливань.

Залежно від своєї симетрії нормальні коливання поділяються на класи симетрії, які мають свої буквені позначення:

A — невироджене, симетричне відносно основного елемента симетрії молекули коливання;

B — невироджене, антисиметричне відносно основного елемента симетрії молекули коливання;

E — двократно вироджене коливання;

F — трикратно вироджене коливання.

Симетричність чи антисиметричність коливань щодо інших елементів симетрії позначають за допомогою індексів у вигляді букв, штрихів і знаків:

(g) і (u) — симетричні і антисиметричні коливання відносно центра симетрії;

$(')$ і $('')$ — симетричні й антисиметричні коливання відносно площини дзеркального відбивання;

$(+)$ і $(-)$ — симетричні й антисиметричні коливання відносно осі обертання.

Якщо є додаткові елементи симетрії, то зазвичай індекс 1 означає симетричне відносно цього додаткового елемента коливання, а індекс 2 — антисиметричне.

Якщо молекула здійснює деяке нормальне коливання з частотою ν , то конфігурація ядер атомів, що формують молекулу, змінюється з тією самою частотою. За такого нормального коливання можуть відбуватися два принципово різні процеси.

1. Коливання ядер та електронів, що формують внутрішні оболонки, тобто коливання заряджених остовів, можуть зумовлювати зміну дипольного моменту молекули. Такі коливання, як ми вже зазначали, будуть активні в інфрачервоному спектрі поглинання молекули.

2. Коливання остовів атомів можуть змінити здатність зовнішньої електронної хмаринки молекули деформуватися під впливом електромагнітної хвилі. Якщо такі зміни відбуваються, то відповідні коливання будуть активні у спектрах комбінаційного розсіювання молекули.

Безпосередньо розгойдати остови атомів може тільки інфрачервоне випромінювання, співмірне з частотою власних коливань молекули. Тому воно і поглинається молекулою. Коли ж на молекулу падає високочастотна світлова хвиля, то вона не може безпосередньо розгойдати остови атомів, оскільки її частота надто

висока. Така хвиля деформує електронну хмаринку і змінює сили взаємодії атомних остовів. Як результат, порушується рівноважна конфігурація молекули і в ній збуджується деяке нормальне коливання. Саме така взаємодія атомних остовів з електронною оболонкою і приводить до комбінаційного розсіювання світла.

Отже, лінії комбінаційного розсіювання мають відмінну від нуля інтенсивність лише за умови, що під час цього нормального коливання з частотою ω_i змінюється поляризаційна здатність молекули, тоді як для поглинання інфрачервоного випромінювання з тією самою частотою ω_i необхідно, щоб під час нормального коливання змінювався електричний дипольний момент молекули. Відповідно, умови, які визначають інтенсивності ліній у спектрах комбінаційного розсіювання і в спектрах інфрачервоного поглинання, іншими словами – правила відбору, різні. Вони визначаються насамперед симетрією відповідного нормального коливання і встановлюються за допомогою математичного апарата теорії груп. Зокрема, на відміну від інфрачервоного поглинання, правила відбору уможливають комбінаційне розсіювання як на симетричних, так і на несиметричних молекулах, тому спектри комбінаційного розсіювання симетричних молекул є значно багатшими, ніж спектри інфрачервоного поглинання. За наявності в молекулі центра симетрії коливання, дозволені у спектрах комбінаційного розсіювання, заборонені в спектрах інфрачервоного поглинання, і навпаки.

Для молекул спектри комбінаційного розсіювання настільки характерні, що за їхньою допомогою аналізують складні молекулярні суміші, особливо органічні молекули, аналіз яких іншими методами доволі проблематичний або й взагалі неможливий. Порівнюючи результати досліджень комбінаційного розсіювання та інфрачервоного поглинання, можна робити висновки щодо симетрії нормальних коливань, а звідти – щодо симетрії молекул. У такий спосіб з великої кількості можливих моделей може бути визначена та єдина, яка відповідає реальному досліджуваному об'єкту.

Основними параметрами ліній комбінаційного розсіювання, які, зазвичай, аналізуються на експерименті, є їхня частота (точніше кажучи, важлива не стільки сама частота лінії, скільки її зсув щодо частоти збудження, який відкладений по осі абсцис на рис. 9.19 – так званий зсув комбінаційного розсіювання або раманівський зсув), інтенсивність, напівширина і поляризація. Усі параметри ліній

комбінаційного розсіювання, які притаманні ізольованій молекулі, тією чи іншою мірою змінюються під впливом міжмолекулярної взаємодії. Найменш чутливою до такої взаємодії є частота лінії, оскільки зміна взаємодії у разі зближення чи віддалення молекул мало впливає на сили, що діють між атомами в молекулі. Водночас міжмолекулярна взаємодія істотно впливає на інтенсивність лінії. Зміна відстані між молекулами збурює зовнішню електронну оболонку молекули, яка легко деформується. Це може викликати істотну зміну поляризаційної здатності молекули загалом і здатності молекули до зміни поляризації під час певного нормального коливання зокрема. А саме ця властивість, як зазначалося, визначає інтенсивність лінії комбінаційного розсіювання.

Спектри комбінаційного розсіювання зазнають істотних змін у разі наближення частоти лінії збудження до смуги поглинання, що зумовлюється змінами електронного стану молекули. Збіг (приблизний чи точний) частоти лінії збудження з частотою випромінювання, яка сильно поглинається, зумовлює резонансний перебіг явища комбінаційного розсіювання світла. Підсилення інтенсивності у такому разі зумовлене підвищенням імовірності поглинання такого фотона середовищем, а відтак і зростанням імовірності комбінаційного розсіювання.

Вплив на інтенсивності тих чи інших ліній комбінаційного розсіювання смуг електронного поглинання веде до видозміни спектрів з наближенням до області резонансу. Співвідношення інтенсивностей ліній при цьому змінюється. Досліджуючи у широкому інтервалі частот збудження λ_o інтенсивність I тієї чи іншої лінії комбінаційного розсіювання, отримують так званий “профіль збудження” для вибраної лінії, тобто залежність $I(\lambda_o)$. Порівняння профілів збудження із залежністю показника поглинання від частоти світла дає змогу одержати додаткову цінну інформацію про походження ліній комбінаційного розсіювання, а отже, про симетрію досліджуваного об’єкта.

Метод ЯМР – резонансного поглинання енергії електромагнітної хвилі у твердому тілі, рідині чи газі, зумовленого магнетизмом ядер – ґрунтується на ефекті зєєманівського розщеплення енергетичних рівнів ядра атома в постійному зовнішньому магнітному полі.

Поведінку ядра в магнітному полі визначають спіни нуклонів (протонів і нейтронів) та їхні орбітальні моменти. З дослідних даних відомо, що:

- Всі ядра з парною кількістю протонів (атомний номер хімічного елемента Z парний) і нейтронів (різниця $A-Z$ парна, A — масове число хімічного елемента) володіють нульовим спіном.

- Ядра з непарним A і будь-яким Z мають спін $(+1/2)_{\hbar}$, де $l = 0, 1, 2, \dots$

- Ядра з непарним Z і парним A (тобто з непарним $A-Z$) мають спін l_{\hbar} , де $l = 0, 1, 2, \dots$

Під спіном ядра I розуміють повний момент руху ядра, що дорівнює векторній сумі орбітальних моментів його складових (протонів і нейтронів) та їхніх спінів. Орбітальні моменти нуклонів в одиницях виражаються цілими числами, а спінові моменти — напівцілими. Звідси і випливає, що в ядер з непарним A результуючий спін напівцілий, а з парним A — цілий. З досліду також випливає, що всі ядра з $I \neq 0$ мають і ненульовий магнітний момент μ , що дорівнює $\mu = g \mu_N I$, де g — магнітоmechanічне відношення, або g -фактор ядра, — ядерний магнетон $\mu_N = e \hbar / 2 M c$, де M — маса спокою протона.

Ядро, що володіє спіном, має момент кількості руху, який за модулем дорівнює

$$G = (I + 1) \hbar, \quad (9.15)$$

де квантове число моменту кількості руху ядра I набуває значення: $I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$

Магнітне квантове число m_I при заданому I набуває $2I + 1$ значення:

$$m_I = I, I-1, \dots, 0, \dots, -(I-1), -I. \quad (9.16)$$

Механічному моменту G відповідає магнітний момент

$$\mu_I = g \mu_N I. \quad (9.17)$$

Атомне ядро з відмінним від нуля моментом, поміщене в зовнішнє постійне магнітне поле H_0 зазнає просторового квантування і його $2I + 1$ -кратно вироджений рівень розщеплюється на зесманівський мультиплет, рівні якого володіють енергіями $m_I \mu_I H_0$. Правила відбору дозволяють переходи між рівнями мультиплету, для яких

$$\Delta m_I = \pm 1. \quad (9.18)$$

Тому якщо на ядро, поміщене в постійне магнітне поле H_0 , накласти додатково змінне електромагнітне поле, циклічна частота якого збігається з частотою

$$\omega_{яд} = g_{яд} \frac{|e|H_o}{2Mc}, \quad (9.19)$$

котру називають ядерною парамагнітною частотою, то виникає резонансне поглинання енергії поля атомними ядрами — ядерний магнітний резонанс.

Підставляючи числові значення універсальних сталих у (9.19), для лінійної частоти ν (ν — ш/2гг) знайдемо:

$$\nu = 2,13g tH, \quad (9.20)$$

де ν вимірюється в кілогерцах, а H_o — в ерстедах. Отже, ЯМР в полях близько тисячі ерстедів спостерігаються в області радіочастот.

В атомі ядро оточене електронною оболонкою. Повний момент кількості руху атома F дорівнює сумі повного моменту електронної оболонки J і моменту ядра I :

$$F = J + I. \quad (9.21)$$

Якщо квантове число моменту кількості руху ядра I перевищує квантове число моменту кількості руху електронної оболонки J ($I > J$), квантове число повного моменту кількості руху атома F набуває таких значень:

$$F = I+J, I+J-1, \dots, I-J \text{ (всього } 2J+1 \text{ значення)}, \quad (9.22)$$

якщо ж справедлива зворотна нерівність $J > I$, то

$$F = J+I, J+I-1, \dots, J-I \text{ (всього } 2I+1 \text{ значення)}. \quad (9.23)$$

Накладене зовнішнє магнітне поле збудує стан електронної системи атома. Це збудження, своєю чергою, змінює величину магнітного поля, що діє на ядро атома, відносно того значення H_o , яке накладено на атом, а відтак, згідно з (9.19) і (9.20), — і ядерну парамагнітну частоту, яка фіксується під час експерименту. Ця зміна ядерної резонансної частоти поглинання отримала назву хімічного зсуву. Оскільки хімічний зсув виникає внаслідок взаємодії електронів, які оточують ядро, з постійним зовнішнім магнітним полем, то його величина залежить від структури електронних оболонок. Ця структура, своєю чергою, залежить від характеру хімічного зв'язку атома із сусідами та його локального оточення і зазнає змін у разі змін цих чинників.

Від систем, в яких атоми з резонуючими ядрами займають хімічно еквівалентні позиції, отримують одиночні лінії ЯМР. Для систем складнішої будови спектри ЯМР містять більше ніж одну

лінію. Таким чином, дослідження ЯМР дають важливу і пряму інформацію про структуру молекул та інших хімічних утворень.

Якщо звести воєдино сказане про всі три зі згаданих методик спектроскопічних досліджень у застосуванні до багатоатомних кластерів вуглецю, то можна зробити один доволі цікавий і важливий для попередніх оцінок таких кластерів висновок. Він полягає в тому, що чим симетричнішим буде деякий вуглецевий кластер C_n , тим:

- менше спектральних ліній буде спостерігатися у спектрах його поглинання в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль, який відповідає енергетичним переходам між різними коливально-обертальними станами системи, оскільки такі переходи в симетричних молекулах заборонені правилами відбору;
- багатшим щодо спектра інфрачервоного поглинання буде спектр комбінаційного розсіювання світла кластером, оскільки розсіювання світла на симетричних молекулах за участі їхніх коливних і обертальних енергетичних віток квантово-механічними правилами відбору дозволене;
- менше ліній буде містити спектр ЯМР такого кластера (в абсолютно симетричній молекулі – одну), оскільки для атома вуглецю у кластері буде існувати менше нееквівалентних позицій, які атом міг би займати.

Для підтвердження справедливості тієї чи іншої моделі кластера, крім сказаного, необхідне добре узгодження на кількісному рівні:

- кількості спектральних ліній, які дає експеримент, з кількістю тих ліній, які випливають із квантово-механічних розрахунків для тієї чи іншої конкретної моделі кластера;
- спектральних положень ліній, які дають експеримент і розрахунок.

Теоретичний розрахунок показав, що якщо в кластері C_{60} атоми вуглецю формують сферичну молекулу і розміщаються у ній у вершинах зрізаного ікосаедра, що складається з 12 п'ятикутників, які не дотикаються між собою, і 20 шестикутників, то в такій молекулі можуть існувати 174 типи коливань. Чотири з них активні в оптичних спектрах поглинання, десять коливань активні в спектрах комбінаційного розсіювання, решта коливань не проявляються в оптичних спектрах.

Згідно з розрахунками найхарактернішими частотами, які стосуються дипольних молекулярних коливань C_{60} і дозволені

правилами відбору, с частоти 527, 576, 1182 і 1429 см^{-1} . Перший експериментальний спектр ІЧ поглинання, одержаний на кластерах C_{60} , показано на рис. 9.21. Як бачимо, відповідність між результатами експерименту та розрахунку майже ідеальна, що не залишас сумнівів у тому, що кластер C_{60} — це справді сферична молекула, атоми якої формують вершини зрізаного ікосаедра. У зв'язку з цим саме наведені частоти спектрів поглинання і випромінювання фулереновмісних систем використовуються як характеристичні для ідентифікації молекул C_{60} У процесах синтезу фулеренів і “міток” під час відпрацювання нових технологій одержання цього найстабільнішого їхнього представника.

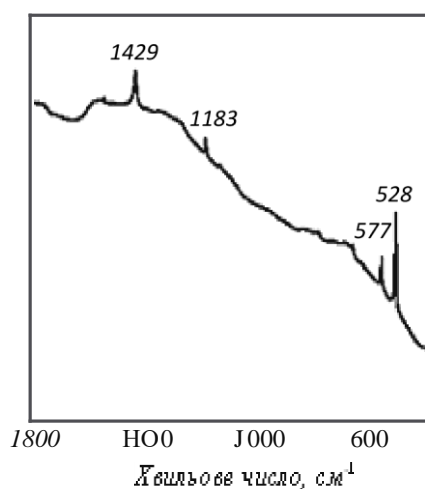


Рис. 9.21. Спектр поглинання C_{60} , екстрагованого з вуглецевої “ісажі, отриманої за допомогою електродугового спалювання графіту в атмосфері гелію (Згідно з Крото Г. УФН, 168 (1998) 343)

Експериментальні спектри комбінаційного розсіювання C_{60} в спектральному діапазоні 250—1600 см^{-1} (приблизно 30—200 меВ), який охоплює наведені частоти дипольних коливань, активних у спектрах оптичного поглинання, є доволі насиченими, що додатково свідчить на користь високої симетрії кластерів C_{60} . Найбільш низькочастотна лінія ν — 273 см^{-1} , яка була предметом численних розрахунків, виконаних ще до перших експериментів, за моделлю зрізаного ікосаедра для молекули C_{60} відповідає перетворенню сфери на еліпсоїд обертання, перехід 467 см^{-1} належить до “дихальних” коливань типу “стискання—розширення”, перехід 1469 см^{-1} відповідає розтягуванню і стисканню п’ятикутних граней ікосаедра.

Остаточним підтвердженням того, що всі атоми вуглецю в молекулі C_{60} перебувають в абсолютно еквівалентних позиціях, є характер спектрів їхніх ЯМР, одержаний на ядрах ^{13}C , які у чистих зразках C_{60} містять єдиний пік. На відміну від цього, спектр ЯМР C_{70} складається з п'яти піків. Ще менш досконалою структурою характеризується фулерен C_{60} , спектр ЯМР якого містить 19 різних ліній приблизно однакової інтенсивності, що свідчить про те, що у цьому фулерені атоми вуглецю займають аж 19 різних структурних позицій. Одночасно значно багатшими і складнішими є і спектри ІЧ поглинання важких фулеренів. Зокрема, у спектрах поглинання молекули C_{76} спостерігається 13 чітких ліній.

Закінчуючи розгляд методів ідентифікації фулеренів, варто зазначити, що найповнішу інформацію про їхні коливні спектри можна одержати з досліджень спектрів непружного розсіювання молекулами повільних нейтронів, оскільки за такого розсіювання можливе ефективне збудження всіх типів коливань молекули незалежно від їхньої симетрії.

9.5. ПОХІДНІ ФУЛЕРЕНІВ

Фулерени володіють високою здатністю притягувати до себе електрони (електровід'ємністю). Тому вони активно вступають у різні реакції з атомами, іонами, радикалами тощо, створюючи з ними ті чи інші хімічні сполуки, які отримали загальну назву фулеридів. Утворюючи фулерид, частинки можуть по-різному присднуватися до фулерена. Присднувшись до нього зсередини, вони утворюють так звані ендоедральні сполуки — ендофулерени, присднувшись ззовні, утворюють з фулеренами екзоедральні сполуки — екзофулерени. У разі заміщення одного або декількох атомів вуглецю у структурі вуглецевого каркаса атомами інших елементів формуються нові фулеренові структури типу C_nM — гетерофулерени.

Висока інертність “магічних” фулеренів дає змогу зберігати їх достатньо тривалий час. Що ж до найстабільнішого з фулеренів — C_{60} , то він взагалі може зберігатися як завгодно довго. Це забезпечує можливість формувати з фулеренів загалом, і з фулерена C_{60} зокрема, різноманітні твердофазні структури — кристали, тонкі плівки, кераміки. Твердофазні структури фулеренів зазвичай називають фулеритами.

ФУЛЕРИДИ

Із всіх різновидностей фулеридів сьогодні найповніша інформація нагромаджена про ендофулерени. З них ми і розпочнемо знайомство з фулеридами.

Фулерени всередині порожні. Порожнина найстабільнішого фулерена C_{60} , наприклад, має діаметр майже 0,4 нм. Тому вона здатна вмістити будь-який атом із таблиці Менделєєва. Це тим справедливіше для важчих фулеренів. Звідси випливає, що у внутрішню порожнину фулерена можна ввести практично будь-який чужорідний атом і отримати ендоедральну сполуку — ендоедральний фулерен, або просто ендофулерен. Важливою особливістю ендоедрального фулерена є те, що інкапсульований у порожнину чужорідний атом дуже важко вивільнити з вуглецевого каркасу. Схема ендоедрального фулерена показана на рис. 9.22.

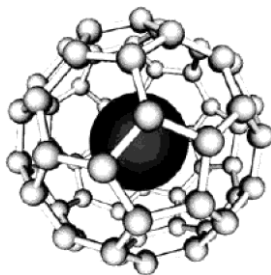


Рис. 9.22. Ендоедральна молекула фулерена

Вперше можливість створення ендоедральних фулеренів була доведена з використанням атома лантану. Їх синтезували лазерним випаровуванням графітового диска низької густини, просоченого водним розчином $LaCl_3$ і просушеного. За збільшення потужності лазерного випромінювання до рівня, який викликає фотодисоціацію найменш стабільних фулеренів, чисті вуглецеві кластери, за винятком C_{60} і C_{70} , зникали, однак кластери з парною кількістю атомів вуглецю, що містили додатково один атом лантану, залишалися. При цьому не спостерігалися кластери, які б містили більше ніж один атом лантану. Це свідчило на користь того, що лантан у такому об'єднанні розташований всередині вуглецевого каркасу.

Як виявилось, легко утворюються ендоедральні металофулерени, які містять атоми лужних металів K і Cs . Це дало змогу запропонувати дуже дотепний спосіб перевірки ендоедральної гіпотези. З використанням надзвукового пучка кластерних іонів була

виконана серія експериментів з фотодисоціації іонів C_{60}/f^+ і $C_{60}Cs^+$. Ідея зводилася до того, щоб підібрати таку інтенсивність лазерного випромінювання, за якої фотодисоціація цих іонів реалізується відщепленням від них малих фрагментів типу C_1 , C_2 , C_3 , але атом металу зберігається в кластері. Якщо допустити, що метал міститься всередині каркаса, то в процесі фотодисоціації напруження в каркасі в міру відділення нейтральних фрагментів вуглецю буде зростати, оскільки каркас буде все щільніше надягатися на атом металу, стискаючи його. Атом металу такому стисканню, зрозуміло, протидіятиме. У результаті на деякому етапі поділу його подальше “одягання” у вуглецеву оболонку унеможливиться. На цьому етапі фотодисоціація відділенням малих парних фрагментів вуглецю повинна змінитися повним руйнуванням вуглецевого каркаса і звільненням атома металу.

Склад кластера, за якого повинно відбутися таке руйнування, залежить від розмірів атома металу і його можна оцінити наперед на підставі значень ван-дер-ваальсівських радіусів іонів лужних металів і вуглецю. В іона $C_{60}Cs^+$ з важчим атомом цезію таке руйнування повинно відбутися за більших розмірів кінцевого “металовмісного” кластера, ніж у $C_{60}K^+$ з легшим атомом калію. На рис. 9.23 подано результати такого експерименту. Як можна зрозуміти, кластер C_{60}/f^+ внаслідок послідовної втрати фрагментів вуглецю з парною кількістю атомів руйнується з втратою атома металу на стадії $C_{44}K^+$, кластер $C_{60}Cs^+$ — на стадії $C_{48}Cs^+$. Саме такі значення масових чисел точок руйнування кластерів впливають із оцінок на підставі ван-дер-ваальсівських радіусів іонів лужних металів і вуглецю. Це переконливо доводить, що фулерен C_{60} утворює з атомами K і Cs саме ендоедральні комплекси.

Для позначення ендофулеренів використовують два різні способи. Один — $M@C_n$, де M — інкапсульований атом (молекула), а нижні індекси m і n вказують відповідно на кількість цих атомів та атомів вуглецю у молекулі фулерена. Інший — iMC_n (“fullerene — *incar* — atom”). Наприклад, одна й та сама ендоедральна сполука лантану і фулерена C_{60} може бути записана як $La@C_{60}$ або $iLaC_{60}$.

Зрозуміло, що для створення ендоедральних сполук придатніші фулерени з великими масовими числами, які володіють великими внутрішніми порожнинами. Тому власне нині синтезовані і виділені ендофулерени на основі порівняно важких фулеренів: $Sc@C_{82}$, $Y@C_{82}$, $Ce@C_{82}$, $Pr@C_{82}$, $La@C_{82}$, $Th@C_{82}$, $Pa@C_{82}$, $U@C_{82}$, $Np@C_{82}$, $Pu@C_{82}$, $Am@C_{82}$, $Cm@C_{82}$, $Bk@C_{82}$, $Cf@C_{82}$, $Es@C_{82}$, $Fm@C_{82}$, $Md@C_{82}$, $Nd@C_{82}$, $Pm@C_{82}$, $Sm@C_{82}$, $Eu@C_{82}$, $Gd@C_{82}$, $Tb@C_{82}$, $Dy@C_{82}$, $Ho@C_{82}$, $Er@C_{82}$, $Tm@C_{82}$, $Yb@C_{82}$, $Lu@C_{82}$, $Sc@C_{84}$, $Y@C_{84}$, $Ce@C_{84}$, $Pr@C_{84}$, $La@C_{84}$, $Th@C_{84}$, $Pa@C_{84}$, $U@C_{84}$, $Np@C_{84}$, $Pu@C_{84}$, $Am@C_{84}$, $Cm@C_{84}$, $Bk@C_{84}$, $Cf@C_{84}$, $Es@C_{84}$, $Fm@C_{84}$, $Md@C_{84}$, $Nd@C_{84}$, $Pm@C_{84}$, $Sm@C_{84}$, $Eu@C_{84}$, $Gd@C_{84}$, $Tb@C_{84}$, $Dy@C_{84}$, $Ho@C_{84}$, $Er@C_{84}$, $Tm@C_{84}$, $Yb@C_{84}$, $Lu@C_{84}$, $Sc@C_{86}$, $Y@C_{86}$, $Ce@C_{86}$, $Pr@C_{86}$, $La@C_{86}$, $Th@C_{86}$, $Pa@C_{86}$, $U@C_{86}$, $Np@C_{86}$, $Pu@C_{86}$, $Am@C_{86}$, $Cm@C_{86}$, $Bk@C_{86}$, $Cf@C_{86}$, $Es@C_{86}$, $Fm@C_{86}$, $Md@C_{86}$, $Nd@C_{86}$, $Pm@C_{86}$, $Sm@C_{86}$, $Eu@C_{86}$, $Gd@C_{86}$, $Tb@C_{86}$, $Dy@C_{86}$, $Ho@C_{86}$, $Er@C_{86}$, $Tm@C_{86}$, $Yb@C_{86}$, $Lu@C_{86}$, $Sc@C_{88}$, $Y@C_{88}$, $Ce@C_{88}$, $Pr@C_{88}$, $La@C_{88}$, $Th@C_{88}$, $Pa@C_{88}$, $U@C_{88}$, $Np@C_{88}$, $Pu@C_{88}$, $Am@C_{88}$, $Cm@C_{88}$, $Bk@C_{88}$, $Cf@C_{88}$, $Es@C_{88}$, $Fm@C_{88}$, $Md@C_{88}$, $Nd@C_{88}$, $Pm@C_{88}$, $Sm@C_{88}$, $Eu@C_{88}$, $Gd@C_{88}$, $Tb@C_{88}$, $Dy@C_{88}$, $Ho@C_{88}$, $Er@C_{88}$, $Tm@C_{88}$, $Yb@C_{88}$, $Lu@C_{88}$, $Sc@C_{90}$, $Y@C_{90}$, $Ce@C_{90}$, $Pr@C_{90}$, $La@C_{90}$, $Th@C_{90}$, $Pa@C_{90}$, $U@C_{90}$, $Np@C_{90}$, $Pu@C_{90}$, $Am@C_{90}$, $Cm@C_{90}$, $Bk@C_{90}$, $Cf@C_{90}$, $Es@C_{90}$, $Fm@C_{90}$, $Md@C_{90}$, $Nd@C_{90}$, $Pm@C_{90}$, $Sm@C_{90}$, $Eu@C_{90}$, $Gd@C_{90}$, $Tb@C_{90}$, $Dy@C_{90}$, $Ho@C_{90}$, $Er@C_{90}$, $Tm@C_{90}$, $Yb@C_{90}$, $Lu@C_{90}$.

$La@C_{82}$, $La@C_{80}$, $Ce@C_{82}$, $Ce@C_{80}$, $Pr@C_{82}$, $Pr@C_{80}$, $Nd@C_{82}$, $Sm@C_{74}$, $m@C_{82}$, $Sm@C_{84}$, $Eu@C_{74}$, $Gd@C_{82}$, $Dy@C_{82}$, $Ho@C_{82}$, $Er@C_{82}$, $Er@C_{80}$, $Tm@C_{82}$, $Yb@C_{82}$, $Ca@C_{72}$, $Ca@C_{74}$, $Ca@C_{80}$, $Ca@C_{82}$, $Ca@C_{84}$, $Sr@C_{80}$, $Sr@C_{82}$, $Sr@C_{84}$, $Ba@C_{80}$, $Ba@C_{84}$.

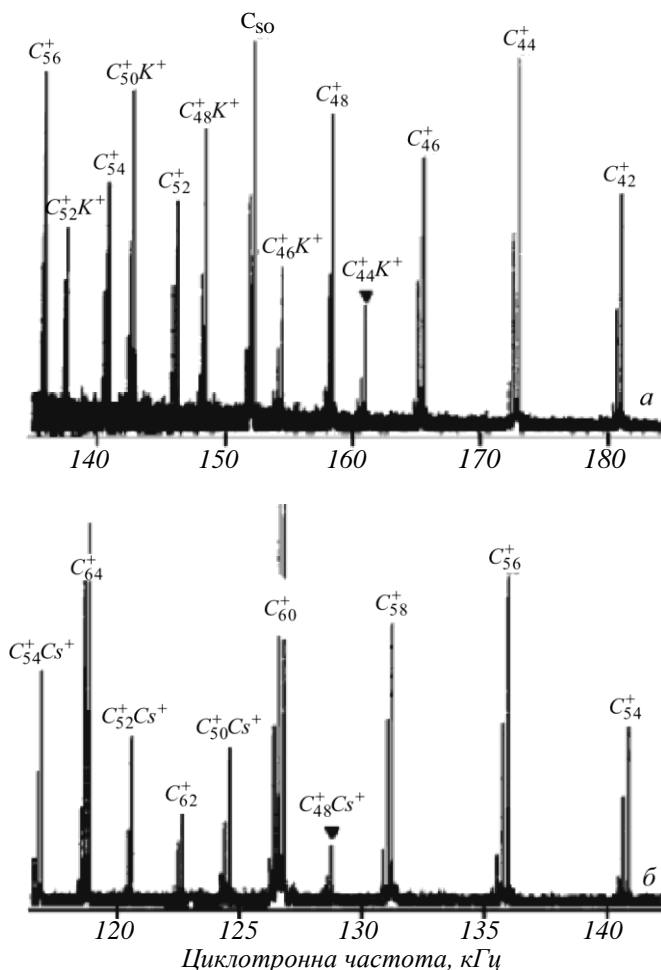


Рис. 9.23. Частина мас-спектра іонних осколків, що утворилися при інтенсивному лазерному збудженні іонів $S_{60}K^+$ (а) та $S_{60}Cs^+$ (б). Поряд з кластерами, що містять атом металу, фіксуються також суто вуглецеві кластери, які утворюються в результаті фотодисоціації "порожніх" фулеренів. (Згідно з Weiss F.D. et al. J. Am. Chem. Soc. 19 (1988) 4464)

Як бачимо з наведеного ряду, все це є ендофулерени металів, причому металів елементів першої та другої груп, а також ряду лантановидів. Всі вони є хімічними елементами, які легко віддають свої валентні електрони, утворюючи різні хімічні сполуки. Така ситуація спостерігається й у цьому випадку — під час формування ендоедральних металофулеренів метал передає валентні електрони фулереновій оболонці. Тому металоендофулерен — це структура, де всередині фулеренового аніона міститься катіон металу.

Відсутність у наведеному ряді металоендоедральних сполук важчих фулеренів спричинена, очевидно, тим, що важкі фулерени є порівняно рідкісними і їх набагато важче виділити у достатній для дослідження кількості. Цікавішою є відсутність у цьому ряді (він, звичайно, не повний і не виключено, що вже синтезовані і виділені або будуть такими й інші металофулерени) теж достатньо масивного ендоефулерена на основі C_{70} , який є другим за поширеністю після фулерена C_{60} . Можливо, це свідчить про важкість передавання валентних електронів від атомів металу до такого вуглецевого каркаса, який не має у своїй структурі п'ятикутників, що дотикаються, а тому є хімічно інертним.

З іншого боку, треба мати на увазі, що далеко не всі ендоефулерени, які вдається синтезувати, можуть існувати в стабільній формі, а отже, можуть бути виділені у чистому вигляді. Так, наприклад, ендоедральні комплекси, утворені фулереном C_{60} з атомами Ca , Sr , Sm , Eu й Yb – $Ca@C_{60}$, $Sr@C_{60}$, $Sm@C_{60}$, $Eu@C_{60}$, $Yb@C_{60}$ – переконливо реєструються у відповідних мас-спектрах фулереновмісної сажі, однак спроби виділити їх у чистому вигляді призводили до розпаду цих металоендоефулеренів. Очевидно, це вказує на те, що стабільність ендоедральної молекули тим вища, чим більший розмір відповідної фулеренової оболонки.

Варто зазначити, що атом, замкнутий у фулеренову оболонку, практично втрачає свої індивідуальні хімічні властивості. Своєю чергою, перебудова електронної структури фулерена під час утворення ендоедрального металофулерена, зумовлена переходом до нього валентних електронів від металу, позначається на його електронних характеристиках, зокрема на потенціалі іонізації й спорідненості до електрона.

Оскільки метал в ендоефулерені перебуває в іонізованому стані, то його іонний радіус виявляється значно меншим від радіуса порожнини (особливо для іонів рідкісноземельних елементів, радіус f -оболонки яких дуже малий внаслідок так званого лантанового стискання), тому іони металу мають можливість зміщатися відносно геометричного центра молекули. Це зумовлює наявність у молекул металоендоефулеренів постійного дипольного моменту.

Важливу роль відіграє і валентність впровадженого іона. Так, ендоедральні фулерени, що містять двозарядний іон металів другої групи, діамагнітні. Ендоедральні фулерени, що містять метал третьої групи, навпаки, володіють парамагнітними властивостями,

оскільки впроваджений атом передає фулерена три свої валентні електрони.

Результати досліджень електронного парамагнітного резонансу і детальні квантово-хімічні розрахунки показують, що ендоедральний легувальний атом не завжди перетворюється на заряджений іон всередині вуглецевого каркаса. Така ситуація виникає у неметалічних ендоедральних атомах, наприклад $N@C_{60}$. Якщо ендоедральний атом залишається нейтральним, він розміщується в центрі вуглецевого каркаса.

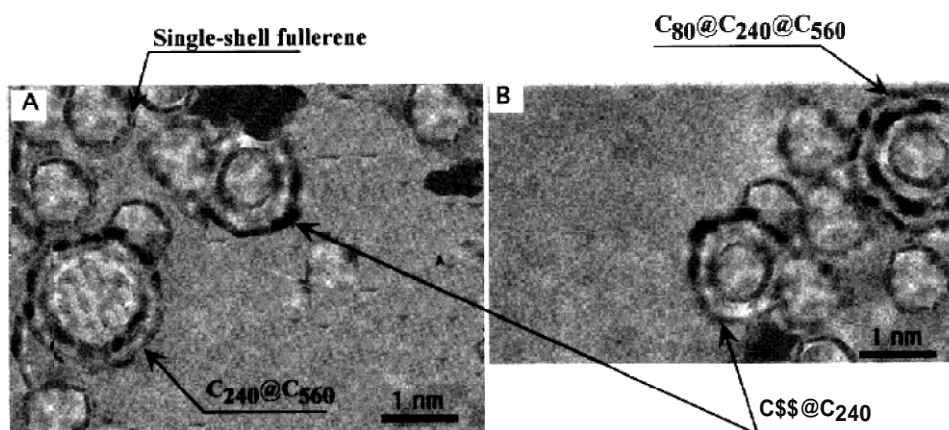


Рис. 9.24. Отримане методом електронної «мікроскопії» на просвіт сильно збільшене зображення сублімованої плівки, одержаної вакуумним випаровуванням термічно очищеного вуглецевого конденсату. Видно як фулерени з одинарною оболонкою, так і вставлені один в інший фулерени різних складів. (За даними Mordkovych V.Z., Chem. Mater. 12 (2000) 2813)

На основі високосиметричних фулеренів-гігантів C_{240} , C_{540} , C_{960} можна сформувати специфічний вид ендофулеренів — менший фулерен у більшому, за принципом російської матрьошки або цибулини. Фулеренові матрьошки, що містять концентричні сферичні шари, вставлені один в інший, можна сформувати під впливом електронного опромінення вуглецевих кластерів, які є продуктами спалювання графіту в електричній дузі чи випаровування лазерним променем, їхнім високотемпературним обробленням за температур, вищих за 300 – 400 °C, або іонною імплантацією високими дозами вуглецю. При цьому можна отримати досконалі сфероїдальні структури, розміри яких коливаються у межах від 2 до 50 нм. Одним з експериментальних підтверджень існування структур типу «фулерен у фулерені» є одержана методом електронної мікроскопії на просвіт картинка, наведена на рис. 9.24. На рис. 9.25 показано моделі

структур “фулерен у фулерені”, що могли б відповідати тим складним композиціям, які були виявлені експериментально, й існування яких підтверджують дані попереднього рисунка.

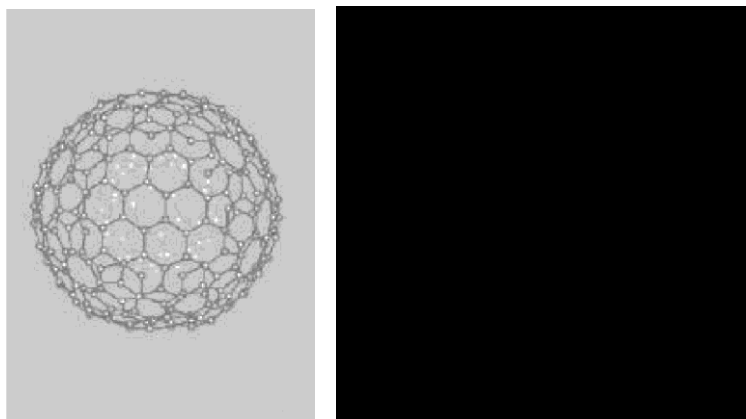


Рис. 9.25. Моделі молекулярних структур багатошарових фулеренів $C_{60}@C_{240}$ (ліворуч) і $C_{60}@C_{240}@C_{560}$ (праворуч). Передня частина зовнішньої оболонки $C_{60}@C_{240}@C_{560}$ зрізана для кращого сприйняття внутрішньої частини багатошарової структури. (Згідно з Mordkovych V.Z. Chem. Mater. 12 (2000) 2833)

Що ж до інших видів фулеридів — екзофулеридів і гетерофулеридів, то перевіреної інформації про них нині значно менше, ніж про ендифулерени. Наявна інформація стосується переважно їхньої поведінки у стані різного роду кристалічних утворень, про що йтиметься в наступному параграфі.

ФУЛЕРИТИ

Для формування стабільних твердофазних структур фулеренів – фулеритів — найпридатнішим, природно, є фулерен C_{60} . Оскільки саме C_{60} є найстійкішим з усіх фулеренів, то у технологічних процесах їхнього вирощування, які доволі детально розглядаються нижче, його найлегше виготовити у достатній для формування кристалічних структур кількості. З іншого боку, очевидно, що достатньо стабільна кристалічна структура не може бути виготовлена з нестабільних фулеренів.

Закристалізований фулерен C_{60} (тобто фулерит C_{60}) за типом хімічного зв'язку належить до молекулярних кристалів, де зв'язані ковалентними зв'язками між атомами вуглецю молекули C_{60} формують кристал під впливом міжмолекулярної ван-дер-ваальсівської взаємодії. Оскільки остання набагато слабша за ковалентну, молекули C_{60} у

кристали практично не змінюють ні своєї геометричної конфігурації, ні енергетичної структури. Останнє підтверджується, зокрема, тим, що вузькі смуги (майже лінії) ІЧ спектрів поглинання фулериту C_{60} і фулерена C_{60} практично збігаються. У зв'язку з цим найхарактерніші частоти 527, 576, 1182 і 1429 см^{-1} , які, як зазначалося, належать до дозволених правилами відбору дипольних молекулярних коливань C_{60} , використовують як "мітки" для ідентифікації молекул C_{60} у процесах синтезу фулериту C_{60} .

Згідно з експериментальними даними за порівняно високих температур фулерит, сформований з молекул C_{60} , може бути описаний за допомогою моделі жорстких куль. Це означає, що його кристалічна ґратка забудовується за принципом щільної упаковки, коли кожен вузол ґратки (у такому разі — молекула-фулерен C_{60}) оточений дванадцятьма найближчими сусідами.

У межах одного шару кульки упаковуються найщільніше, коли кожна із них дотикається з шістьма подібними (рис. 9.26, а).

Другий шар кульок можна так само щільно укласти на перший, якщо кожна з них потраплятиме у лунку між трьома кульками попереднього шару. У такий спосіб будь-яка кулька будь-якого з цих двох шарів отримуватиме на однаковій віддалі шість найближчих сусідів у своєму шарі і трьох найближчих сусідів у сусідньому шарі (рис. 9.26, б).

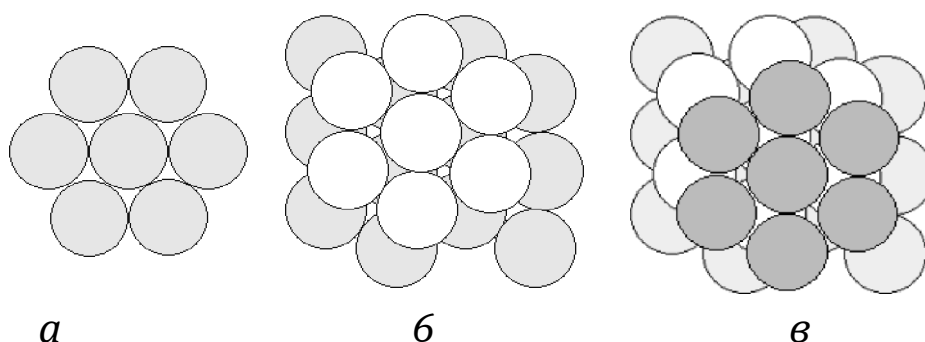


Рис. 9.26. Різні формування щільної упаковки з куль однакового радіуса і різного типу порожнин у щільно упакованій структурі

Кульки третього шару розміщуються у лунках, сформованих кульками другого шару. Щодо кульок першого шару їхнє розташування може бути двояким:

- кульки третього шару розміщуються над тими лунками першого шару, які не зайняті кульками другого шару (рис. 9.26, в);

- кульки третього шару розміщуються безпосередньо над кулями першого шару.

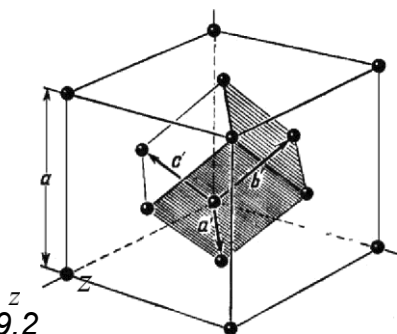


Рис. 9.2

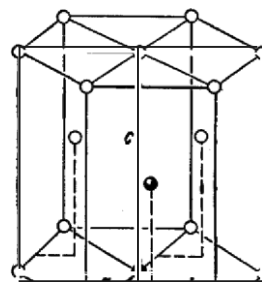


Рис. 9.28. Елементарна комірка щільно

комірка, побудована на основі ГЦК упакованої гексагональної структури. кристалічної ґратки. Вектор U — b , кут між a і b дорівнює 120° . Вісь примітивних трансляцій a' , b' , c' перпендикулярна до площини, в якій з'єднують точку ґратки в початку координат з точками ґратки, лежать вектори елементарних трансляцій a і b . Для ідеальної гексагональної структури зі щільною упаковкою куба. Кут між векторами a' , b' , c' — $1,633a$. Два атоми, що утворюють базис, показані темними кулями

У першому випадку утворюється щільно упакована гранецентрована кубічна (ГЦК) структура (рис. 9.27), елементарна комірка якої у вигляді гранецентрованого куба містить чотири атоми. Її, як і будь-яку іншу просторову ґратку Браве, можна подати за допомогою примітивних комірок, що містять один атом. Один із можливих варіантів такого подання за допомогою примітивної комірки у вигляді ромбоєдра показано на рис. 9.27.

У другому випадку утворюється щільно упакована гексагональна структура (рис. 9.28). Її елементарна комірка, що задовольняє вимоги симетрії гексагональної сингонії ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$), як й у ГЦК структури, є непримітивною — вона містить два атоми, як показано на рис. 9.28.

Незважаючи на те, що така упаковка куль є найщільнішою з усіх можливих, у проміжку між кулями залишаються хоча й незначні, та все ж порожнини. Цей момент має для нас особливе значення, оскільки, зважаючи на достатньо великі радіуси молекул фулеренів, розміри порожнин між ними теж будуть помітними і достатніми для того, щоб вмістити один чи навіть декілька атомів легких елементів, а отже, створити сприятливі умови для легування фулерита, не руйнуючи каркас фулерена (не заміщаючи в ньому один чи декілька атомів).

Порожнини між кулями спричиняють формування порожнин і в проміжках між шарами, які сформовані з цих куль. Якщо порожнини у межах шарів є однотипними і відрізняються тільки поворотом лунок у площині шару, то в міжшарових проміжках виникають вже порожнини двох різних типів, які відрізняються координаційним оточенням:

- Над лункою першого шару розміщена куля другого шару, або лунка другого шару -- над кулею першого шару. І в одному, і в іншому випадку порожнина оточена чотирма кулями, центри яких утворюють правильний тетраедр (рис. 9.29, а). Це -- тетраедричні порожнини. У тетраедричну порожнину можна "втиснути" меншу кульку радіусом $r \approx 0,22R$, де R -- радіус основної кулі.

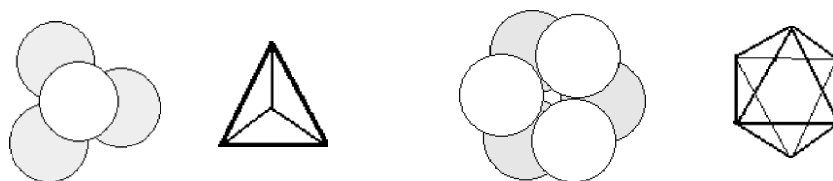


Рис. 9.29. Порожнини щільної упаковки: а -- тетраедрична; б -- октаедрична

- Лунка другого шару розміщена над лункою першого шару (рис. 9.29, б). Порожнина оточена шістьма кулями, що розташовуються у вершинах октаедра. Це -- октаедричні порожнини. За розмірами вони більші від тетраедричних і в них можна "втиснути" вже кульку більшого радіуса $r \approx 0,41R$.

У ГЦК структурі, яка становить для нас тепер найбільший практичний інтерес, над октаедричними порожнинами розміщені тетраедричні порожнини і навпаки. Внаслідок цього у ГЦК структурі, на відміну від гексагональної щільно упакованої, суцільних канавок із порожнин немає. Як для кубічної, так і для гексагональної структури зі щільною упаковкою частина загального об'єму кристалічної структури, зайнята кулями, є однаковою і становить приблизно 74 %.

Вибір між ГЦК і гексагональною щільно упакованою структурами залежить від деталей взаємодії елементів, що її формують, і, зокрема, може визначатися умовами вирощування кристалів. Відомо, наприклад, що багато металів, які кристалізуються у структуру зі щільною упаковкою, за певних температур доволі легко змінюють її з ГЦК на гексагональну і навпаки. Подібна ситуація характерна і для фулериту C_{60} . Дослідження показують, що за високих температур спостерігаються обидві структури щільної упаковки молекул C_{60} у

кристал – як ГЦК, так і гексагональна. За температур, близьких до кімнатної, перевагу віддають ГЦК структурі фулерита C_{60} . Стала його ґратки за кімнатної температури дорівнює 1,415 нм, а відстань між найближчими молекулами – 1,006 нм.

У разі зниження температури ГЦК ґратка фулерита C_{60} переходить у просту кубічну (ПК). Фазовий перехід ГЦК \rightarrow ПК є фазовим переходом першого роду і в чистому фулериті спостерігається за температури 257 К. Зміна сталої кристалічної ґратки, яка відбувається, є дуже незначною – з $1,4154 \pm 0,0003$ нм у ГЦК фазі до $1,4111 \pm 0,0003$ нм у ПК фазі.

Виникає природне запитання – як за такої невеликої зміни постійної ґратки при фазовому переході структура може залишатися кубічною, та ще й простою? Відповідь, вочевидь, є такою.

Гранецентрована ґратка, яка містить чотири атоми на елементарну комірку кубічної симетрії, – це фактично чотири прості кубічні ґратки, які містять по одному атому на елементарну комірку, вставлені одна в одну так, що якщо з вузлом однієї з них зв'язати початок координат, а осі координат OX , OY , OZ спрямувати вздовж ребер куба, то кожна із трьох інших може бути отримана зсувом по парі координат із XYZ на величину $a/2$, де a – стала ґратки. Якщо уявити собі, що під впливом якогось “поштовху” ці чотири вершини хоча б трохи наблизяться одна до одної, то ГЦК структура пропаде, адже для її існування атоми в елементарній комірці повинні розміщуватися точно в центрі бокових граней куба. При цьому з'явиться ПК структура з практично тим самим періодом ґратки. Тільки у вузлах такої ПК структури будуть не окремі молекули C_{60} , а сформовані з четвірок таких молекул тетраедри. Отже, ПК структура, що сформується, матиме непримітивну елементарну комірку, базис якої складається з чотирьох молекул C_{60} .

Поштовхом для переформатування взаємного розташування молекул C_{60} у фулериті під час охолодження може стати зміна характеру обертання молекул фулерена навколо свого центру тяжіння. Встановлено, що за високих температур молекула C_{60} може обертатися майже вільно, тоді як за низьких температур обертальний рух молекули істотно гальмується. За наявними оцінками при температурі 283 К період її обертання у фулериті становить $9,1 \cdot 10^{-12}$ с, а при зниженні температури нижче від 260 К він стрибкоподібно зростає до значення $2 \cdot 10^{-9}$ с.

Молекули C_{60} є стабільними, але неізотропними – характер їхніх властивостей, зокрема розподіл електронної густини, залежить від напрямку. А це означає, що взаємодія між молекулами залежатиме від їхнього взаємного просторового розташування, тобто буде істотно анізотропною. У разі швидкого обертання молекули неоднорідності просторового розподілу її електронної густини доволі ефективно усереднюються, тому за високих температур анізотропність взаємодії сусідніх молекул виражена слабо.

Зовсім іншою є ситуація, коли обертання сповільнюються. Тоді усереднення неоднорідностей просторового розподілу електронної густини фулерена стає менш ефективним, анізотропія взаємодії фулеренів у фулериті проявляється значно істотніше, а тому природною є зміна у взаємному розташуванні молекул у разі переходу від їхнього швидкого до повільного обертання. Оскільки такий перехід відбувається стрибком, це і веде до стрибкоподібної зміни кристалічної структури фулериту, яка проявляється у фазовому переході першого роду ГЦК \rightarrow ПК.

Зазначений фазовий перехід не є єдиним для фулерита C_{60} в процесі зміни його температури. Ще один перехід спостерігається за температури 90 K. В околі температури 160 K спостерігаються аномалії в затуханні звуку, зміні структурних параметрів і діелектричної проникності кристала, стрибки теплоємності і теплопровідності. Все це свідчить про доволі складну картину взаємних орієнтацій молекул C_{60} , у взаємодії яких і формуються структура та властивості фулериту.


За енергетичною структурою фулерит C_{60} з ГЦК ґраткою є напівпровідником. Такий висновок випливає як з теоретичних розрахунків за методом молекулярних орбіталей, так з досліджень спектрів оптичного поглинання, результати яких добре узгоджуються. Ширина забороненої зони фулериту C_{60} за різними даними лежить у межах $E_g = 1,5 - 1,95$ eV. Його питомий опір величезний – приблизно 10^{14} Ом·см, що відповідає діелектричному стану твердих тіл.

Великі лінійні розміри молекул фулеренів і ненасичений характер хімічних зв'язків між атомами вуглецю в них забезпечують сприятливі умови для легування фулеритів і створення у такий спосіб кристалічних структур на основі екзофулеридів.

Лінійні розміри молекул фулеренів у десятки разів більші за типові розміри атома. Навіть у щільно упакованій структурі міжмолекулярні просторові порожнини значних розмірів вільно доступні для малих атомів, іонів чи молекул. Внаслідок ненасиченості хімічних зв'язків між

атомами вуглецю у фулеренах останні мають достатню кількість електронних станів для того, щоб прийняти електрони від придатних донорів. Такими донорами, наприклад, можуть бути атоми лужних або лужноземельних елементів — *Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr* чи *Br*, а також різні органічні й неорганічні молекули — радикали водню, фосфору, галогенів, металів та їхніх оксидів, одинарних і подвійних бензольних кілець та їхніх похідних, *NO₂* тощо. Зокрема, виявлення надпровідних властивостей у кристалів екзофулеридів *M C* з високою (до 33 K) температурою надпровідного переходу було одним із потужних стимулів для розвитку фізико-хімічних досліджень фулеренів. Особливий інтерес викликає можливість створення фулеридів-ферромагнетиків, реалізована, наприклад, на металовмісній органічній СПОЛ ЦІ *(OSO₄)₂C*. Значні сподівання покладаються на створення структур фторованих фулеренів, аналогів тефлону, які можуть стати основою мастильних матеріалів з унікальними властивостями.

У кубічній гранецентрованій щільно упакованій структурі, як акцентовалося, існують тетраедричні та октаедричні порожнини. Оскільки окремо взяті щільно упаковані кулями шари формують в ГЦК структурі сім'ю {111} площин, то тетраедричні порожнини у межах елементарної ГЦК комірки розміщені під кожним атомом вершини комірки у напрямку відповідної просторової діагоналі куба. Таких позицій в кубі вісім, всі вони розташовані в межах куба, а отже, на одну елементарну ГЦК комірку припадає вісім тетраедричних порожнин, або, відповідно, дві порожнини на кульку.

Октаедричні порожнини в елементарній комірці ГЦК ґратки розташовані по-різному, хоча у кристалі загалом вони еквівалентні. Одна порожнина центрована у центрі гранецентрованого куба, дванадцять інших — посередині ребер куба. Оскільки будь-яке ребро елементарної комірки одночасно належить чотирьом коміркам, що дотикаються по ньому, то на одну елементарну ГЦК комірку з цих дванадцяти порожнин припадають три, а разом з центральною, чотири. Оскільки октаедричні порожнини за розмірами  ніж вдвічі перевищують тетраедричні, в ті й інші може бути введена різна кількість сторонніх атомів чи молекул. Структури, які можуть бути отримані легуванням фулериту *C₆₀* домішками лужних елементів, показано на рис. 9.30.

У випадку легких елементів *K* і *Rb* як тетраедричні, так октаедричні порожнини ГЦК структури є придатними, щоби прийняти легувальні елементи. Тому з їхнім використанням для фулериту *C₆₀*

вдається отримати кристалічні структури з ГЦК ґраткою на основі бінарних сполук $A C_{60}$ і значенням λ від 1 до 3. Для Cs тетраедричні порожнини фулериту SpI є надто малими, щоби прийняти його іони. Тому у цьому разі вдається отримати тільки $Cs1C_{60}$ ГЦК структуру. З іншого боку, іони натрію є достатньо малими для того, щоб в октаедричній порожнині їх могло поміститися декілька. Це дає змогу виготовити сполуки Na_nC_{60} ГЦК структури зі значеннями $\lambda = 6$ і 9.

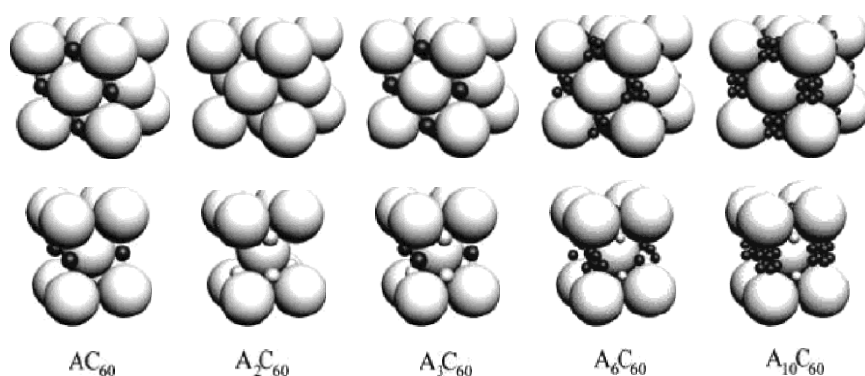


Рис. 9.30. Леговані лужними елементами ГЦК структури A_nC_{60} . Нижній ряд ілюструє ті самі структури, трансформовані з кубічної в тетрагональну ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) ґратку

Під час легування фулерит C_{60} може змінювати свою щільно упаковану структуру на структуру типу тетрагональної об'ємноцентрованої чи кубічної об'ємноцентрованої. Такі зміни спостерігаються, наприклад, у разі використання як легувальних домішок все тих самих лужних елементів K , Rb і Sr за умови, що їх вдається ввести у кількості, яка переважає три атоми легувального елемента на молекулу фулерена. Приклад таких структур показано на рис. 9.31.

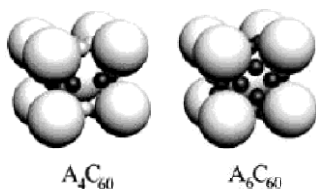


Рис. 9.31. Леговані лужними елементами об'ємноцентровані структури A_4C_{60} (тетрагональна) і A_6C_{60} (кубічна). Такі структури отримують за умови, що $A = K, Rb, Sr$

На відміну від чистого фулериту SpI , у легованих матеріалах практично вільне обертання молекул C_{60} часто пригнічується легувальними елементами. Це пов'язано з тим, що здебільшого тільки певна (правильна) орієнтація граней молекул фулеренів одна

відносно одної може забезпечити достатньо місця для розташування у легованій кристалічній структурі всіх елементів.

Щодо легування заміщенням атома вуглецю в каркасі молекули фулерена іншим хімічним елементом з утворенням гетерофулерена варто зазначити таке. Заміщення, як правило, буде супроводжуватися появою зайвого електрона або його нестачею у вуглецевому каркасі, локальною зміною симетрії, зниженням симетрії молекули загалом і розщепленням вироджених електронних орбіталей.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення фулерена та його ізомерів. Наведіть відомі експериментальні докази, що стабільні фулерени містять тільки парну кількість атомів вуглецю.

2. Яку замкнуту фігуру називають зрізаним ікосаедром і яке відношення вона має до фулеренів?

3. Як можна замкнути сам на себе вибудований шестикутниками графітовий моноатомний шар, утворивши просторову структуру без зайвих перекривань чи незаповнених ділянок?

4. Чому не існує стабільних фулеренів з непарною кількістю вершин?

5. Що являє собою найстабільніший фулерен C_{60} і чому власне саме він є найстабільнішим серед усіх каркасних структур вуглецю?

6. Наведіть логічні та експериментальні докази того, що у найбільш симетричному ізомері фулерена C_{60} всі атоми вуглецю займають еквівалентні позиції на поверхні замкнутої каркасної фігури.

7. Користуючись діаграмами Шлегеля, доведіть, що з дванадцяти п'ятикутників можна побудувати замкнуту поверхню. Покажіть, що просторове розташування будь-яких двох протилежних на такій поверхні п'ятикутників є взаємно оберненим.

8. Побудуйте діаграму Шлегеля одного з найменших фулеренів C_{24} . Знайдіть значення кута, на який повернуті один відносно одного шестикутники такого фулерена, що розташовані на його поверхні один навпроти іншого, у площині шестикутника.

9. Користуючись діаграмами Шлегеля, доведіть, що у загальному випадку фулерени можуть мати різні ізомери.

10. Поясніть і доведіть побудовою, чому існує фулерен C_{20} , і не існує фулерен C_{22} .

11. Що називають “магічними” масовими числами фулеренів і як можна було би пояснити існування таких магічних чисел?

12. На чому ґрунтуються експериментальні підходи до ідентифікації фулеренів і які експериментальні методи та чому використовуються з цією метою?

13. Поясніть, чому і як для ідентифікації фулеренів можна використати дослідження спектрів поглинання електромагнітного випромінювання.

14. Поясніть, чому і як для ідентифікації фулеренів можна використати дослідження спектрів комбінаційного розсіювання електромагнітного випромінювання.

15. Поясніть, чому і як для ідентифікації фулеренів можна використати дослідження спектрів ядерного магнітного резонансу.

16. Доведіть, що структура найстабільнішого фулерена C_{60} менш симетрична, ніж структура фулерена C_{70} , а структура фулерена C_{76} менш симетрична, ніж структура фулерена C_{70} . 70

17. Які структури з іншими атомами чи хімічними сполуками і чому можуть утворювати фулерени?

18. Що таке фулериди і які різновидності фулеридів можуть в принципі існувати?

19. Що таке фулерити?

20. Які фулерени і чому найбільш придатні для виготовлення фулеритів?

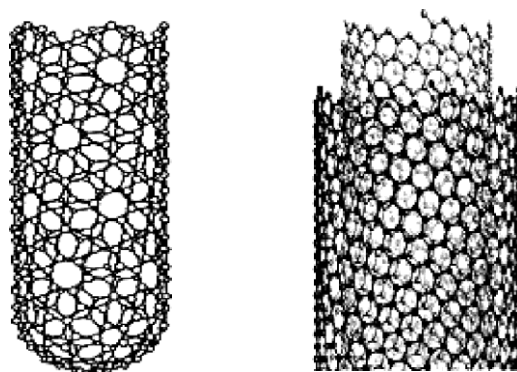
21. На чому ґрунтується можливість легування фулеритів і яких ефектів можна домогтися за допомогою такого легування?

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

10.1. ІСТОРІЯ ВІДКРИТТЯ ВУГЛЕЦЕВИХ
НАНОТРУБОК

Різноманітність стабільних форм вуглецю, що утворюються в умовах високотемпературних нерівноважних процесів, доповнюють вуглецеві нанотрубки — свосвідні квазіодновимірні багатоатомні вуглецеві циліндричні молекули з відкритими чи закритими кінцями, діаметр яких коливається в межах від частки до декількох нанометрів, а довжина с на декілька порядків більшою за діаметр і може сягати від десятків-сотень нанометрів до десятків мікрометрів.

Існують два основні типи вуглецевих нанотрубок — одношарові або одностінні, циліндрична стінка яких формується одинарною сіткою атомів вуглецю, з'єднаних за типом графітового шару, та багатошарові або багатостінні, сформовані кількома одностінними нанотрубками, “вставленими” одна в одну або навитими на спільну вісь. Модельний вигляд таких структур показано на рис. 10.1.



*Рис. 10.1. Модельний вигляд одностінної”і” (ліворуч)
та багатостінної”і” (праворуч) вуглецевих нанотрубок*

Історія відкриття вуглецевих нанотрубок тісно пов’язана з історією відкриття і дослідження фулеренів. У 1991 р., незабаром після створення технології отримання фулеренів, С. Ідзіма (Sumio Iijima), вивчаючи продукти термічного розпорошення графітового

анода в електричній дузі, виявив, що в таких продуктах поряд з молекулами фулеренів утворюються також і протяжні структури. Вони мали вигляд трубок, зовнішній діаметр яких коливався в межах від 4 до 30 нм, а довжина могла сягати 1 мкм. Ці трубки склалися з двох або більше безшовних графітових циліндрів, концентрично вставлених один в одний (рис. 10.2). Діаметр найменшого із внутрішніх циліндрів міг зменшуватися до 2,2 нм. Закінчувалися циліндри головками напівсферичного типу, структура яких формувалася не тільки шестикутниками, але й п'ятикутниками і нагадувала половину молекули фулерена. Ці циліндричні утворення отримали назву багатостінних вуглецевих нанотрубок, як данина тому, що шкала їхніх діаметрів відповідала нанометровому діапазону.

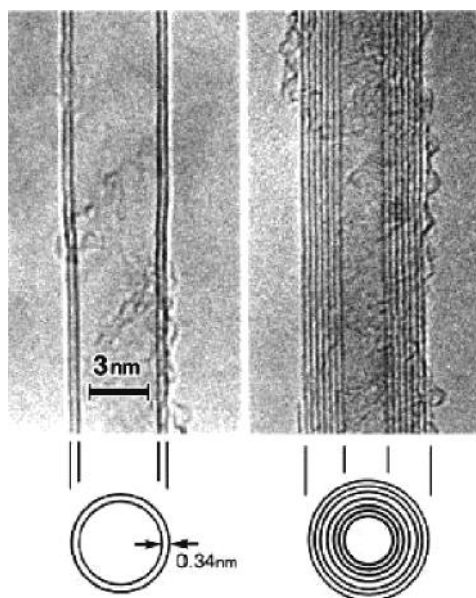


Рис. 10.2. Багатостінні (двостінна ліворуч та семистінна праворуч) вуглецеві нанотрубки, відкриті С. Іджімою у 1991 р. (Згідно з Iijima S. Nature 354 (1991) 56)

Одностінні вуглецеві нанотрубки були відкриті через два роки, у 1993 р. Діапазон діаметрів перших із відкритих одностінних нанотрубок коливався в межах від 0.4 до 2 — 3 нм, а їхня довжина, як правило, не переважала мікрметра. Одностінні вуглецеві нанотрубки зазвичай росли разом, великими кількостями, формуючи трубчаті жмути. Такі жмути, своєю чергою, могли утворювати упорядковані структури, що нагадували гексагональну кристалічну ґратку.

З самого початку було зрозуміло, що особливості будови нанотрубки об'єднують характеристичні структурні елементи графіту і фулерена. Основу нанотрубки становлять окремі фрагменти графіту, що несуть у собі певний набір шестикутників. Для з'єднання шестикутних фрагментів у об'ємну замкнуту структуру необхідна наявність деякої кількості п'ятикутників, які є відповідальними за поворот шестикутної сітки у просторі. Здійснюючи цей поворот, вони формують закритий наконечник, перетворюючи графітову сітку з плоскої на об'ємну. Наявність п'ятикутників на кінцях вуглецевих нанотрубок, з одного боку, необхідна для формування цієї нової стабільної форми вуглецю. З іншого боку, вона дає змогу розглядати нанотрубки як граничний випадок молекул фулеренів, довжина поздовжньої осі яких значно переважає їхній діаметр.

На відміну від фулеренів, які в технології електродугового розпорошування графіту осідали разом з вуглевмісною сажею на стінках газорозрядної камери, нанотрубки росли переважно на поверхні катода, повернутій до міжелектродного проміжку. У перших експериментах вміст нанотрубок у вуглецевому осаді, що покривав поверхню катода, не переважав кількох процентів. У результаті удосконалення технології вихід вуглецевих нанотрубок поступово вдалося підняти до десятків процентів. Переважна більшість нанотрубок, отриманих під час перших експериментів, мала вигляд багатошарових структур, які відрізнялися як кількістю шарів, так і формою наконечника й іншими структурними характеристиками. Зрозуміло, що це створювало багато проблем у питаннях вивчення властивостей нанотрубок як нового класу фізичних об'єктів, оскільки фактично кожен раз це були властивості конкретного зразка, а не нанотрубок як таких.

Початок дослідженням нанотрубок як фізичних об'єктів із заданими характеристиками було покладено розвитком методів керування параметрами нанотрубок за допомогою їхнього часткового окиснення, що ґрунтувалися на відмінностях у хімічній активності циліндричної стінки нанотрубки і її куполоподібної головки. Подальший розвиток технології отримання вуглецевих нанотрубок із заданими параметрами був пов'язаний з використанням каталізаторів. Це дало змогу одержати зразки, що склалися переважно з одношарових нанотрубок, і привело врешті-решт до створення матеріалу, в якому одношарові нанотрубки домінують.

10.2. ПРОСТОРОВА СТРУКТУРА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Уявімо собі, що ми маємо шар графіту моноатомної товщини. Його кристалічна структура буде такою, як зображена на рис. 10.3.

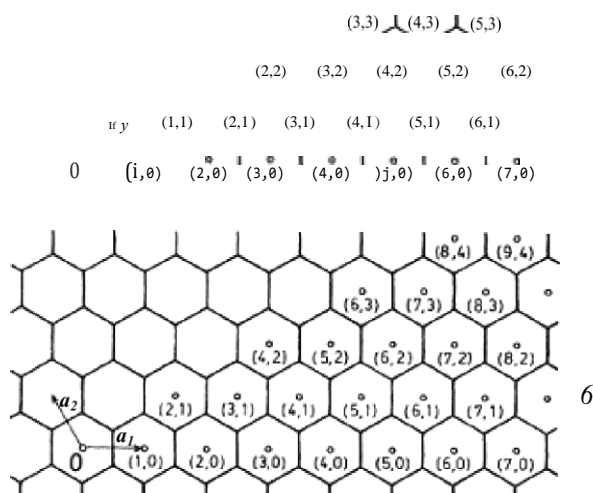


Рис. 10.3. Моноатомний шар графіту. Вектори a_1 та a_2 — одиничні вектори елементарних трансляцій двовимірної ґратки. Цифри у круглих дужках — координати центрів шестикутників ґратки у вибраних системах відліку, коли елементарна комірка: a — 60° ромб; b — 120° ромб

Виберемо на цьому нескінченному плоскому графітовому листі довільну початкову точку O . На практиці її зручно сумістити або з центром довільного шестикутника, як це зроблено на рис. 10.3, або з будь-якою його вершиною, як це зроблено на наступному рисунку. Позначимо через \vec{a}_1 та \vec{a}_2 вектори елементарних трансляцій графіту. Знов-таки, як притаманно гексагональній двовимірній ґратці, вони можуть бути вибрані двоюко — або під кутом 60° (елементарна комірка — 60° ромб), або під кутом 120° (елементарна комірка — 120° ромб) один до одного. За будь-якого вибору векторів елементарних трансляцій положення кожного шестикутника в шарі буде визначатися парю цілих чисел l і m , перше із яких показує кількість елементарних трансляцій вздовж напрямку вектора \vec{a}_1 , друге — кількість таких трансляцій вздовж напрямку вектора \vec{a}_2 починаючи з точки O . Приклади таких координат графітових шестикутників для

кожної із двох можливих систем відліку наведено у круглих дужках на рис. 10.3.

Якщо тепер цей графітовий шар завтовшки в один атом згорнути в циліндр без перекриттів і проміжків, то й отримасмо структуру, яку називають одностінною вуглецевою нанотрубкою. За допомогою ж індексів шестикутників, вказаних у круглих дужках на рис. 10.3, можна характеризувати кожен таку нанотрубку залежно від того, який із шестикутників шару при згортанні збігається з початковим.

Щоб уявити просторове розташування атомів у нанотрубці, відкладемо на шарі графіту деякий вектор C , який визначимо так — $C = (la_1 + ma_2)$, де a_1 і a_2 як зазначалося, вектори елементарних трансляцій графіту, а l і m — додатні цілі числа. Модулі базисних векторів графіту a_1 і a_2 рівні між собою, довжина кожного із них становить v , де $d_j = 0,142$ нм — відстань між сусідніми атомами вуглецю у графітовому шарі. Через точки початку і кінця вектора C перпендикулярно до нього в площині графітового шару проведемо дві прямі — L і U , після чого вздовж проведених ліній викроїмо з шару нескінченно довгу стрічку. Згорнемо стрічку в циліндр так, щоб прямі L і U сумістилися. У результаті ми отримасмо нескінченно довгу вуглецеву нанотрубку, показану на рис. 10.4, яка не утворює швів під час згортання, й яку прийнято позначати індексами (l, m) — нанотрубку киральності (l, m) .

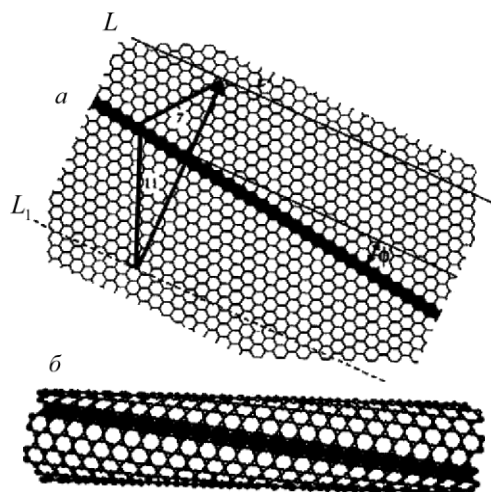


Рис. 10.4. Побудова моделі нанотрубки: а — графітовий шар і обмежена лініями L і U смужка цього шару $(11, 7)$; б — нанотрубка $(11, 7)$

Звернемо увагу на те, що залежно від того, яку пару векторів елементарних трансляцій a_1 і a_2 брати графіту ми виберемо за

базову — вектори 60-градусного, як на рис. 10.4, чи 120-градусного ромба — одній і тій самій одностінній вуглецевій нанотрубці буде відповідати різна пара індексів киральності. Тому, вказуючи індекси киральності нанотрубки, необхідно зазначати систему відліку цих індексів. Щоби уникнути плутанини, будемо у системі відліку елементарної комірки 60° ромба позначати індекси киральності через (l, m) , а у системі відліку 120° ромба — через (l', m) .

Як бачимо з рис. 10.4, графітові ланцюжки шестикутників, які мають спільні сторони, закручуються вздовж осі нанотрубки, тобто їхнє просторове розташування має характерний спіралеподібний, або, як ще називають, киральний вигляд. Крок спіралі залежить від індексів киральності l і m .

Крім індексів киральності (l, m) , що вказують на координати шестикутника, який в результаті згортання графітової площини повинен суміститися з шестикутником, розташованим у початку координат, цю саму нанотрубку можна задати за допомогою довжини кола основи циліндра C чи його діаметра D і так званого кута киральності.

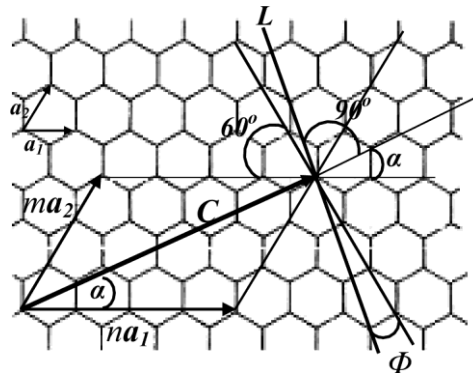


Рис. 10.5. Ілюстрація до визначення кутів киральності Φ і α одностінної вуглецевої нанотрубки

У визначенні кута киральності немає однозначності. В одних випадках кутом киральності називають найменший кут Φ , що визначає орієнтацію графітового ланцюжка, в якому сусідні шестикутники мають спільну сторону, відносно осі нанотрубки (як бачимо з рис. 10.4, графітовий ланцюжок відносно осі нанотрубки на найменший кут повернутий завжди у бік довшого з векторів la_1 чи ma_2). В інших випадках кутом киральності називають кут α між вектором C — $(la_1 + ma_2)$ і базисним вектором a_1 . Між кутами Φ і α існує простий зв'язок, який добре видно з рис. 10.5:

Зв'язок між індексами киральності (n, m) одностінної нанотрубки та її діаметром D чи довжиною кола основи C легко знайти, оскільки довжина вектора C фактично є діагоналлю паралелограма зі сторонами завдовжки $d \Pi$ і $d m$, якщо паралелограм побудований на векторах елементарних трансляцій 60° ромба, або діагоналлю паралелограма зі сторонами завдовжки $d \Pi'$ і $d m'$, якщо паралелограм побудований на векторах елементарних трансляцій 120° ромба (рис. 10.6).

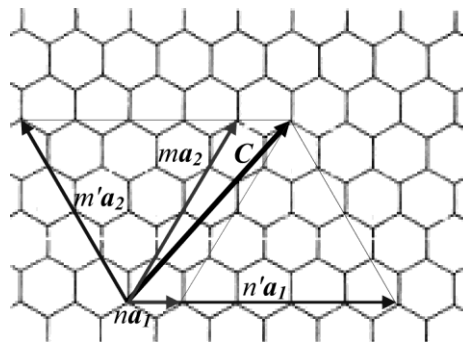


Рис. 10.6. Ілюстрація до зв'язку індексів киральності одностінної вуглецевої нанотрубки (n, m) чи (n', m') з довжиною кола її основи C

Кут між сторонами такого паралелограма не залежить від значень індексів киральності, а визначається кутом елементарної комірки графіту, на якій побудовано паралелограм. Якщо цей кут ми виберемо таким, що дорівнює 60° , для C отримаємо таке співвідношення:

$$C = d \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (10.2)$$

Звичайно так само легко одержати співвідношення між C й індексами киральності для випадку, коли за основу побудови береться 120° ромб. Але для практичних застосувань вигідніше займатися не простим розрахунком, а мати співвідношення між індексами киральності однієї і тієї самої нанотрубки, записаними у різних системах елементарних комірок. Як добре видно з рис. 10.6, коли вектори a_1 та a_2 60° і 120° ромба елементарної комірки графіту збігаються, то між індексами киральності (n, m) і (n', m') однієї і тієї самої одностінної вуглецевої нанотрубки справедливим є таке співвідношення:

$$\begin{aligned} n - n' - m' \\ m = m' \end{aligned} \quad (10.3)$$

Підставивши (10.3) в (10.2), отримаємо

$$C = d (\pi^2 + \pi^2 - n' - m') \quad (10.4)$$

Існує також однозначний зв'язок між індексами киральності (l, m) і кутом киральності Φ нанотрубки. Перш ніж знайти його аналітичний вираз, проаналізуємо, в яких межах у принципі може змінюватися кут киральності нанотрубки.

Якщо за довільного значення індексу l індекс m дорівнюватиме нулю, то вектор C збігатиметься з вектором l_01 . Тоді напрям прямих L і U буде паралельним до напрямку прямої, яка проходить через протилежні вершини шестикутника і створює з напрямками орієнтації графітових ланцюжків, у яких сусідні шестикутники мають спільну сторону, кути $+30^\circ$. Знаки “+” і “—” означають, що у такому разі є два графітові ланцюжки, які створюють з віссю нанотрубки однакові за величиною кути, але повернуті відносно неї у протилежні напрямки — за і проти годинникової стрілки. Отже, нанотрубки $(l, 0)$ можна характеризувати кутами киральності Φ , які дорівнюють $+30^\circ$.

Якщо за фіксованого значення l індекс киральності m почне поступово збільшуватися, вісь нанотрубки повертатиметься у бік вектора l_01 і Π кут з напрямком графітового ланцюжка почне зменшуватися. Коли l і m зрівняються, напрям осі нанотрубки збігатиметься з напрямком графітового ланцюжка і кут киральності Φ дорівнюватиме нулеві. Така нанотрубка матиме неспіральный вигляд — графітові ланцюжки не будуть закручуватися вздовж осі трубки. У разі подальшого збільшення m вісь нанотрубки і вибраний графітовий ланцюжок змінять взаємне розташування (іншими словами — знак кута киральності), а величина кута киральності почне збільшуватися. Якщо ми нескінченно збільшуватимемо m , спрямовуючи його до нескінченності, то в граничному випадку отримаємо картину, яка практично буде еквівалентною ситуації з $l = 0$ за скінченного значення m . Тепер вектор C уже збігатиметься з вектором m_02 , а отже, кут киральності набуде вихідного значення й у прийнятій системі відліку дорівнюватиме $+30^\circ$. Отже, доходимо висновку, що всі можливі значення кута киральності Φ вуглецевих нанотрубок з урахуванням взаємного розташування осі нанотрубки і графітового ланцюжка лежать у діапазоні від -30 до $+30^\circ$.

Щоб знайти аналітичний зв'язок між індексами киральності (l, m) і кутом киральності Φ вуглецевої нанотрубки, зауважимо, що якщо вважати кут Φ додатним за умови $l > m$ і від'ємним за зворотної нерівності $l < m$, то згідно з рис. 10.4 справедлива рівність

$$d, n \cos(60 + \Phi) = f, m \cos(60 - \Phi). \quad (10.5)$$

З останнього співвідношення отримусмо

$$\Phi = \arctg \left(\frac{m}{\sqrt{3}n + m} \right) \quad (10.6)$$

Як бачимо зі співвідношення (10.6), граничні значення кута киральності Φ вуглецевої нанотрубки справді дорівнюють $+30^\circ$ за індексів киральності $(n, 0)$ і -30° за індексів киральності $(0, m)$. Граничному значенню кута киральності $\Phi = 30^\circ$ відповідає нанотрубка так званої zigzag-конфігурації, яка показана на рис. 10.7, а.

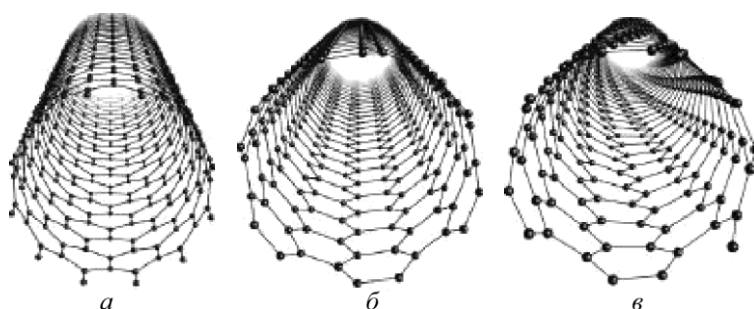


Рис. 10.7. Ілюстрація вуглецевих нанотрубок різної киральності: а — некиральна нанотрубка (12, 0) з кутом киральності $\Phi = 30^\circ$ (zigzag-конфігурація); б — некиральна нанотрубка (6, 6) з кутом киральності $\Phi = 0^\circ$ (агтсгайг-конфігурація); в — киральна нанотрубка (6, 4)

За умови рівності індексів киральності $l = m$ кут киральності $\Phi = 0^\circ$. Така вуглецева нанотрубка одержала назву нанотрубки агтсгайг-конфігурації. Її модель показана на рис. 10.7, б.

Zigzag- і агтсгайг-конфігурації — некиральні нанотрубки. Визначальною особливістю їхньої структури є те, що вони володіють дзеркальною симетрією, тобто можуть бути суміщені самі з собою за допомогою дзеркального відбиття у площині, яка проходить вздовж трубки і містить у собі її вісь. Усі інші нанотрубки з $l \neq m$ є киральними структурами (один із прикладів — рис. 10.7, в). На загал, їх можна розділити на два різновиди — структури, які володіють правою і лівою спіральністю, тобто закручуються за і проти годинникової стрілки відносно осі нанотрубки.

Якщо скористатися співвідношеннями (10.3) і (10.6), то для кута киральності Φ у системі відліку 120° ромба отримасмо

$$\Phi = \arctg\left(\frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{l' - 2\pi n'}{n'}\right). \quad (10.7)$$

Для кута киральності κ згідно зі співвідношеннями (10.1), (10.3) і (10.6) у системах відліку 60° і 120° ромба відповідно можемо записати:

$$\kappa = \arct \frac{\sqrt{3}m}{g \cdot 2n + m} \quad (10.8)$$

або

$$\kappa = \arct \frac{\sqrt{3}m'}{g \cdot 2. —}. \quad (10.9)$$

Зважаючи на особливу важливість граничних випадків одностінних вуглецевих нанотрубок zigzag- і агтсгаіг-конфігурації, зазначимо, що й у разі системи відліку 60° ромба, й у разі системи відліку 120° ромба першій із них відповідають нанотрубки однакових індексів — $(l, 0)$ чи $(l', 0)$. А нанотрубкам агтсгаіг-конфігурації у системі відліку 60° ромба відповідають індекси киральності (l, l) , а у системі відліку 120° ромба — індекси киральності $(2l', l\frac{1}{2})$, або, як їх ще інколи позначають, $(l', l/2)$.

Крім індексів, кута киральності і діаметра вуглецева нанотрубка характеризується також своєю елементарною коміркою і кількістю атомів вуглецю, що припадають на таку комірку. Елементарною коміркою, як відомо, називають елемент періодичної структури, трансляцією якого в просторі (3D структура), у площині (2D структура) чи вздовж осі (1D структура) можна забудувати цю структуру цілком. Нанотрубка є одновимірною періодичною структурою, тому її елементарною коміркою вважається кільце, переміщенням якого на вектор трансляції паралельно до осі нанотрубки можна повністю її забудувати. Відповідно до цього вектором трансляції чи трансляційним періодом нанотрубки буде найкоротший вектор T , перпендикулярний до вектора $C = l f z_1 + m a_2$ графітового моношару, який визначає довжину кола основи нанотрубки. Як будь-який трансляційний вектор у межах графітового шару, він може бути виражений через вектори елементарних трансляцій шару fz_1 і fz_2 — $T = f_1 f z_1 + f_2 f z_2$, де f_1 і f_2 — найменші із можливих для заданих індексів киральності (l, m) цілі числа. Щоб

знайти їх, скористасмося умовою перпендикулярності векторів T і C — $C \cdot T = 0$. Зважаючи на рівність модулів векторів z_1 і z_2 , отримусмо

$$\frac{1}{i_2} = \frac{2m + \pi}{2\pi + m} = \frac{2m + \pi}{Q} \frac{Q}{2\pi + \pi_0} \quad (10.10)$$

Оскільки $1/i_1$ і t_2 повинні бути найменшими із можливих значеннями цілих чисел для заданих l і m , то у співвідношенні (10.10) Q повинно бути найбільшим спільним дільником для $(2l + m)$ і $(2m + l)$. Отже, одержусмо

$$t_1 = \frac{2m + l}{Q} \quad (10.11)$$

$$t_2 = \frac{2\pi + m}{Q}$$

де Q — найбільший спільний дільник $(2l + m)$ і $(2m + l)$. Звичайно, в (10.11) знаки чисел t_1 і t_2 можуть бути взяті протилежними до наведених, що не суперечить умові (10.10). Тоді ми отримасмо трансляційний вектор T тієї самої мінімальної довжини, але протилежного напрямку, що для трансляції нескінченної періодичної структури не має значення.

Довжина вектора трансляції нанотрубки (l, m) становить

$$|T| = \frac{\sqrt{3}a}{Q} (n^2 + nm + m^2)^{1/2}. \quad (10.12)$$

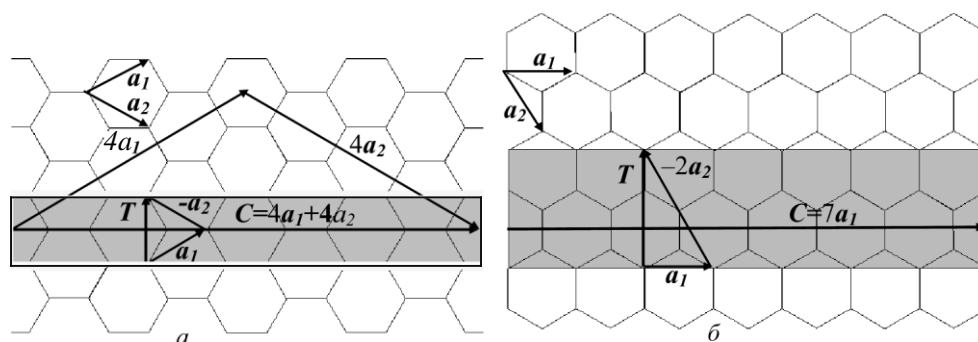


Рис. 10.8. Розгорнуті у плоскі смужки елементарні комірки некиральних нанотрубок: а — агтсшаіг-конфігурації (4, 4); б — zigzag-конфігурації (7, 0)

Як зрозуміло зі співвідношення (10.12), для некиральних нанотрубок довжина вектора трансляції не залежить від значення індексів киральності. Для нанотрубки агтсшаіг-конфігурації, коли $l = m$, $Q = 3l$, і $|T| = \frac{a}{3}$. Для нанотрубки zigzag-конфігурації $(l, 0)$ $Q = l$, і $|T| = a$. Розгорнуті у плоскі смужки елементарні комірки некиральних

нанотрубок на прикладі нанотрубок (4, 4) і (7, 0) показано на рис. 10.8.

Для киральних нанотрубок вектор трансляції з функцією індексів киральності l і m . Схематично розгорнута у плоску смужку елементарна комірка киральної нанотрубки показана на рис. 10.9 на прикладі нанотрубки (6, 3).

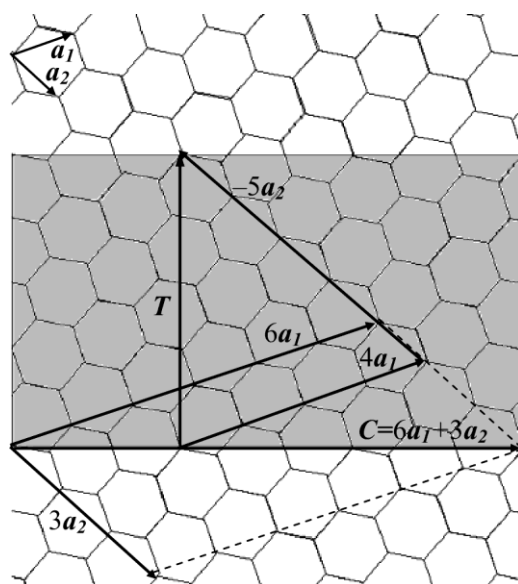


Рис. 10.9. Розгорнута у плоску смужку елементарна комірка нанотрубки (6, 3)

Кількість атомів вуглецю N_C які припадають на одну елементарну комірку вуглецевої нанотрубки, можна розрахувати, поділивши площу поверхні циліндра з висотою T і довжиною кола основи C на площу одного шестикутника графітового шару та урахувавши, що кожен атом вуглецю в графітовому шарі належить одночасно трьом шестикутникам, тобто на один шестикутник припадають два вуглецеві атоми. У результаті отримаємо

$$N_C = \frac{4}{Q} (n^2 + nm + m^2). \quad (10.13)$$

Повернемося тепер ще раз до співвідношень (10.2) і (10.4). Як бачимо, довжина кола основи нанотрубки, а отже, й її діаметр, будуть тим меншими, чим менші значення індексів киральності l і m . Виникає природне запитання: у наскільки малого діаметра трубку реально може згорнутися графітовий шар? Відповідь на нього може бути знайдена з умови термодинамічної стабільності вуглецевої нанотрубки, тобто з умови мінімуму її вільної енергії. З одного боку,

згортання плоского графітового моношару в нанотрубку створює механічні напруження в шестикутних елементах структури, що призводить до зростання її вільної енергії. З іншого боку, таке згортання супроводжується ліквідацією обірваних хімічних зв'язків атомів вуглецю на краях шару, які замикаються один на одного, що, відповідно, спричиняє зменшення енергії структури. Співвідношення між цими енергіями й визначатиме, яка зі структур є енергетично вигіднішою — плоский графітовий шар чи одностінна вуглецева нанотрубка відповідного діаметра.

Найпростіше здійснити енергетичні оцінки, розглядаючи некиральну структуру $(n,0)$. У такому разі в основі циліндричної трубки буде коло, сформоване з l гексагонів атомів вуглецю. Гексагони, що формують основу, нахилені один до одного. Нахил залежить від кількості гексагонів у колі. Його можна характеризувати за допомогою кута згину D — кута між векторами, проведеними з центра кола до центра кожного з сусідніх шестикутників. За такого визначення чим більше гексагонів буде в основі трубки, тим меншим буде кут згину D . Для площини він за визначенням буде дорівнювати нулю. Оскільки $lD = 2\pi$, то D є пропорційним до $1/l$.

Енергія згину міжвуглецевих зв'язків є парною функцією кута D , оскільки викривлення плоского графітового листа в один чи інший бік повинно приводити до однакового зростання його енергії. Відповідно до сказаного енергію згину зв'язків E_{bend} розрахунку на один атом можна записати:

$$E_{bend} = l(1/3)^2 + l(1/3)^4 + \dots \quad (10.14)$$

Для кількісних розрахунків вигідніше подати енергію E_{bend} не як функцію кількості шестикутників в основі нанотрубки, а як функцію її діаметра D . Оскільки кількість гексагонів задає довжину кола основи трубки, то $D = l$ і можна записати:

$$E_{bend} = C(1/D)^2 + C_1(1/D)^4 \quad (10.15)$$

де, згідно з розрахунками, коефіцієнти C і C_1 дорівнюють $5,64 \text{ eV } \text{\AA}^2$ і $25,1 \text{ eV } \text{\AA}^4$ відповідно.

Що ж до виграшу в енергії зв'язування атомів у замкнену структуру E_{bind} у розрахунку на один атом вуглецю, то цей виграш є пропорційним до $1/l$, оскільки кількість крайових атомів є однією і тією самою для листів будь-яких розмірів. Відповідно енергія зв'язування E_{bind} в розрахунку на один атом може бути записана як

$$E_{b'nd} = B (i / \pi). \quad (10.16)$$

Оцінка коефіцієнта B на підставі енергії зв'язку на атом у нескінченному графітовому листі дає значення $B = 2,314$ еВ/атом.

Різниця в енергіях, що припадають на один атом у плоскому графітовому шарі й відповідній йому нанотрубі, матиме вигляд

$$-E_{b'nd} + E_{bind} = \frac{A}{n^2} + \frac{\pi}{n^4} - \frac{B}{n}. \quad (10.17)$$

Зрозуміло, що для великих значень n домінуватиме $E_{b'nd}$ а отже, трубка великого діаметра матиме нижчу енергію, ніж плоский графітовий шар, сформований з такої самої кількості атомів вуглецю. Для значень n , менших від деякої порогової величини n_h , домінуватиме вже E_{bind} а отже, трубка матиме енергію більшу, ніж відповідний графітовий лист. Це означає, що достатньо тонкі вуглецеві трубки можуть бути термодинамічно нестабільними.

Результати розрахунку енергій $E_{b'nd}$, E_{bind} і ΔE як функції від оберненого значення індексу кривизни n нанотрубки (n , 0) показано на рис. 10.10.

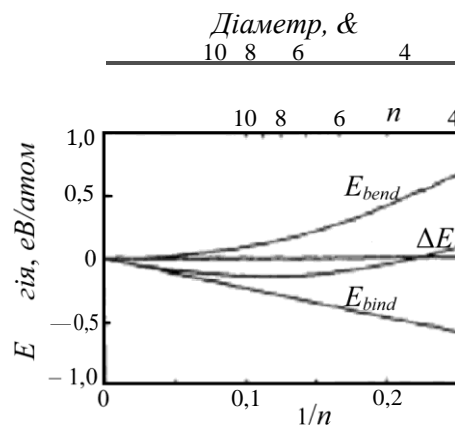


Рис. 10.10. Енергії $E_{b'nd}$, E_{bind} та різниця суми ΔE як функції $1/n$ у першому відмінному від нуля наближенні для нанотрубки (n , 0) (За даними роботи Sawada S. and Hamada N. Sol. Stat. Communs, 83 (1992) 917)

З наведених на рис. 10.10 результатів випливає, що нанотрубки з діаметром, більшим за 0,4 нм, матимуть меншу енергію, ніж відповідних розмірів плоский графітовий шар, а отже, повинні бути термодинамічно стабільними. Навпаки, нанотрубки з діаметром, меншим за 0,4 нм, матимуть енергію більшу, ніж енергія відповідного графітового шару, а отже, будуть термодинамічно нестабільними. Хоча наведені висновки випливають зі співвідношень, одержаних

для некиральних нанотрубок, вони є справедливими і загалом для вуглецевих нанотрубок будь-якої киральності (l , m).

Приблизно такі самі значення для критичного діаметра стабільної вуглецевої нанотрубки отримуються і в наближенні жорсткого зв'язку між атомами вуглецю за збереження локальної зарядової нейтральності. Результати одного з розрахунків у такому наближенні у вигляді порівняння між середніми енергіями, що припадають на один атом в одностінних нерелаксованих (тобто таких, розміри шестикутних кілець яких і кути між вуглецевими зв'язками в межах кільця є такими самими, як у графітовому шарі) вуглецевих нанотрубках різного діаметра і відповідних їм графітових шарах, наведено на рис. 10.11.

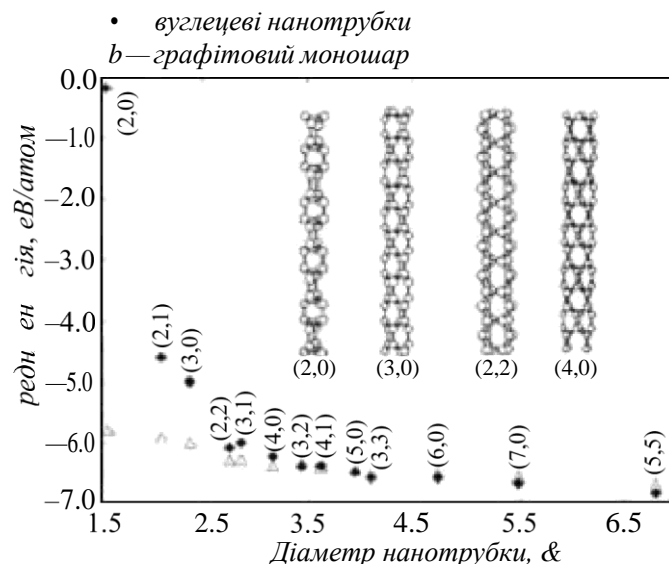


Рис. 10.11. Порівняння середньої енергії, що припадає на один атом в одностінній вуглецевій нанотрубі й відповідному графітовому шарі для трубок з діаметром, меншим за 0,7 нм (За даними Peng L.-M., Chang Z.L., Xue Z.Q., Wu Q.D., Gu Z.N. and Pettifor D.G. *Phys. Rev. Letters* 85 (2000) 3249)

Якщо зауважити, що довжина C — C зв'язків у графітовому шарі дорівнює 0,142 нм, то шість найменших нанотрубок (2, 0), (2, 1), (3, 0), (2, 2), (3, 1) і (4, 0) згідно із співвідношенням (10.2) матимуть нерелаксовані діаметри 0,1566, 0,2071, 0,2349, 0,2712, 0,2823 і 0,3132 нм відповідно. Усі вони, як можна бачити з рис. 10.11, є енергетично менш вигідними щодо відповідних графітових шарів, а отже, повинні бути термодинамічно нестабільними. За даними цього наближення ситуація змінюється на протилежну, починаючи з нанотрубки киральності (5, 0), яка повинна мати діаметр 0,3914 нм.

Це добре узгоджується з отриманим вище значенням 0,4 нм критичного діаметра графітових нанотрубок, нижче від якого їхнє існування стає енергетично не вигідним.

Корисно поглянути на проблему критичного діаметра вуглецевої нанотрубки й під іншим кутом зору. Для того, щоб нанотрубка згорнулася у циліндр, на її кінцях повинні сформуватися п'ятикутники, що ведуть до виникнення фулерена. Є всі підстави вважати, що діаметр одностінної вуглецевої нанотрубки повинен бути зв'язаний з діаметром відповідної молекули фулерена, яка замикає її. Це припущення, зокрема, добре узгоджується з тим фактом, що найпоширеніша нанотрубка armchair-конфігурації з індексами киральності (10, 10) має діаметр, близький до 1,36 нм, що відповідає молекулі фулерена C_{240} , яка має підвищену стабільність. Найстабільнішому з фулеренів C_{60} відповідає нанотрубка з діаметром, близьким до 0,7 нм, яка теж часто спостерігається. Найменшому ж з фулеренів C_{20} повинна відповідати нанотрубка діаметра 0,39 нм, що добре узгоджується з результатами теоретичних оцінок межі термодинамічної стабільності одношарових вуглецевих нанотрубок. Тому логічно припустити, що саме діаметром найменшого з можливих фулеренів, якими закінчується структура одношарових вуглецевих нанотрубок, і визначається межа їхньої стабільності.

Що насправді можна сказати про нанотрубки з діаметром, меншим від критичного значення, – чи можуть вони бути створені реально і чи існуватимуть вони, якщо їх створити, а якщо так, то як довго? Відповідь на таке запитання дають методи математичного моделювання. Зокрема, за допомогою моделювання динаміки молекул у наближенні жорсткого зв'язку було показано, що, незважаючи на те, що нанотрубки дуже малого діаметра є менш енергетично вигідними, ніж відповідні їм графітові шари, насправді можна говорити про стабільність таких нанотрубок у доволі широкому діапазоні температур. Зрозуміло, що ця стабільність, як і сама ширина температурного діапазону, в якому вона може реалізуватися, напряму залежить від того, наскільки діаметр нанотрубки є меншим від його критичного значення. Справедливість такого висновку ілюструють дані моделювання, наведені на рис. 10.12, де показані спонтанні часові зміни середньої енергії, яка припадає на один атом, для малих нанотрубок з різними значеннями індексів киральності.

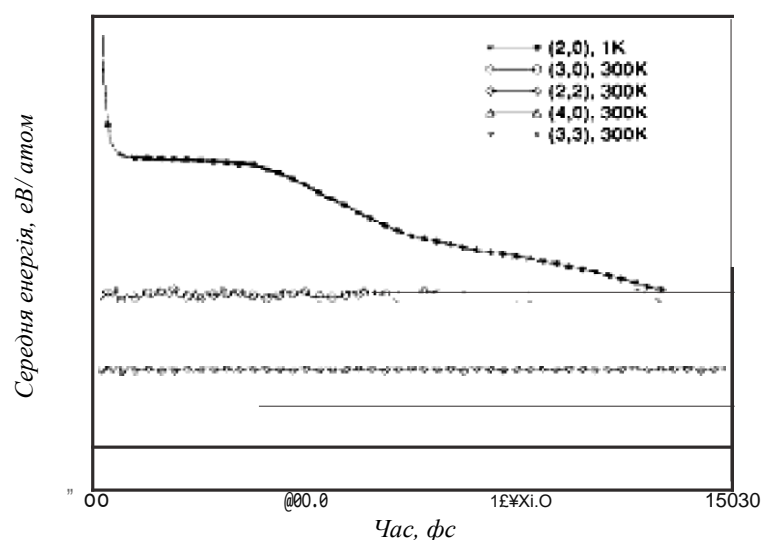


Рис. 10.12. Середнє значення енергії, що припадає на один атом, як функція часу для нанотрубок різної киральності, отримане методом моделювання молекулярної динаміки. (Згідно з L.-M. Peng et al., Phys. Rev. Letters 85 (2000) 3249)

Як видно з рис. 10.12, найменша з модельованих нанотрубок — нанотрубка (2, 0), якби її вдалося в який-небудь спосіб сконструювати, була би нестабільною вже навіть за такої низької температури, як 1 К. З часом вона швидко релаксувала би до структури з нижчою енергією, яка спочатку, по суті, була б тією самою, що і початкова структура, але з іншими довжинами зв'язків і кутами між ними. Поступово, приблизно через 300 фс, ця структура перетворилася б на двовимірний шар, трансформувавшись в решітку графіту.

Наступна з найменших за розмірами нанотрубок — нанотрубка (2, 1) за температури в 1 К була би метастабільною, тобто в “охолодженому” стані могла би існувати доволі довго, але вже за кімнатної температури ставала би нестабільною. За кімнатної температури механічно стійкою могла би бути наступна за розмірами нанотрубка (3, 0). Це впливає з того, що її усереднена за часом енергія, як видно з рис. 10.12, залишається практично постійною упродовж всього часу (1500 фс), який відповідав часовому інтервалу моделювання поведінки нанотрубок. Усі нанотрубки з діаметром, більшим або таким, що відповідає киральності (4, 0), повинні бути механічно стабільними щонайменше до температури близько 1100 °С, тобто тієї температури, за якої вони реально спостерігалися на експерименті під час росту з парової фази.

Нанотрубки з діаметром, меншим за той, який вважається критичним, тобто 0,4 нм, вдалося виявити в експериментах з дослідження стабільних нанотрубок методом електронної мікроскопії на просвіт з високою роздільною здатністю. Необхідно підкреслити, що їх не було у вихідному для аналізу матеріалі — вони формувалися в умовах самого експерименту під впливом електронного променя на стабільні нанотрубки. Результати цього експерименту показано на рис. 10.13.

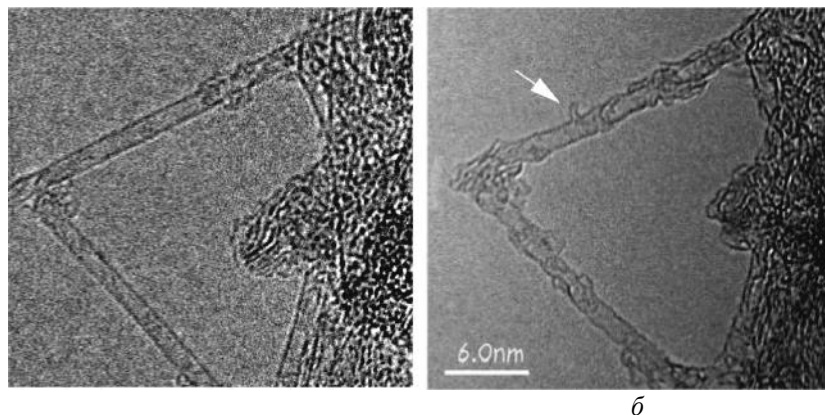


Рис. 10.13. Картини електронної мікроскопії високої роздільної здатності на просвіт, які показують: а — дві одностінні вуглецеві нанотрубки з діаметром 1,5 нм, що перетинаються; б — формування одностінної вуглецевої нанотрубки з діаметром 0,33 нм. (За даними роботи Peng L.-M. et al. Phys. Rev. Letters 85 (2000) 3249)

Мартини електронної мікроскопії, наведені на рис. 10.13, зняті послідовно одна за одною упродовж приблизно однієї хвилини з одного й того самого зразка на однаковому підсиленні. На початку експерименту було зафіксовано тільки дві гладенькі нанотрубки, що перетиналися (рис. 10.13, а). Їхній діаметр становив близько 1,55 нм, що відповідає нанотрубці киральності (11,11). Під впливом опромінення електронним пучком через приблизно десять секунд на вихідній нанотрубці почав формуватися маленький об'єкт циліндричної симетрії — нанотрубка, відзначена на рис. 10.13, б стрілкою. Детальні дослідження дали змогу визначити її діаметр, який становив 0,33 нм, що відповідає релаксованій вуглецевій нанотрубці (4, 0). Вважається, що ці маленькі нанотрубки з діаметром, меншим за критичний, зароджуються на дефектах графітового шару, які формуються під впливом електронного пучка, в результаті якого два сусідні атоми вуглецю вибиваються з шару або витісняються з нього. Нанотрубка росте за кінетичним механізмом.

Структура одношарових нанотрубок, яка спостерігається під час експерименту, у багатьох аспектах відрізняється від описаної ідеалізованої картини. Передовсім ці відмінності стосуються вершин нанотрубки, форма яких, як впливає з експериментальних даних, далека від ідеальної півсфери.

Багат шарові нанотрубки відрізняються від одношарових значно ширшою різноманітністю форм і конфігурацій. Можливі різновиди структури багат шарових нанотрубок — “російська матрьошка”, шестигранна призма та сувій — подано на рис. 10.14. Структура типу “російської матрьошки” являє собою сукупність коаксіально вкладених одна в одну одношарових циліндричних нанотрубок. Наступний різновид багат шарових нанотрубок є сукупністю вкладених одна в одну коаксіальних призм. Остання із структур багат шарової нанотрубки нагадує сувій.

Для всіх різновидів багат шарових нанотрубок характерною є відстань між шарами, яка є близькою до 0,3354 нм, характерною для відстані між сусідніми шарами кристалічного графіту. Очевидно, що величина цього зміщення у нанотрубці буде дещо модифікуватися щодо зміщення між шарами у графіті залежно від радіуса трубки, кількості шарів, а також найближчого оточення. Якщо нанотрубка формуються на підкладці, то на відстань між її шарами впливає сорт підкладки. Крім того, внаслідок взаємодії з підкладкою спотворюється форма нанотрубки.

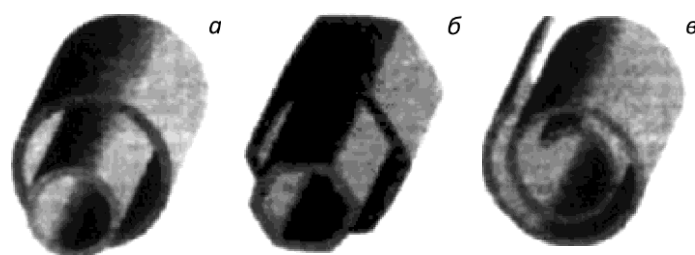


Рис. 10.14. Моделі поперечних структур багат шарових нанотрубок: а — “російська матрьошка”; б — шестигранна призма; в — сувій

Реалізація тієї чи іншої структури багат шарової нанотрубки у конкретній експериментальній ситуації залежить від умов синтезу. З аналізу експериментальних даних випливає, що найтипівішою структурою багат шарових нанотрубок є структура типу “російської матрьошки”, в якій трубки меншого розміру послідовно вкладені у трубки більшого розміру. Водночас значна частина багат шарових

нанотрубок має у перерізі форму шестикутника, так, що ділянки плоскої поверхні розміщені по сусідству з ділянками поверхні великої кривизни, що містять краї з високим ступенем sp -гібридизації вуглецевих зв'язків. Ці краї обмежують поверхні, сформовані sp -гібридизованими атомами вуглецю, і визначають багато властивостей нанотрубок. Деяка частина багат шарових нанотрубок має форму регулярних спіралей — сувої з радіусом і кроком, що відрізняються у широких межах. Реальні багат шарові нанотрубки містять від кількох одиниць до кількох десятків шарів.

Рентгеноспектральні та електроноскопічні дослідження багат шарових нанотрубок, отриманих у дуговому розряді, показують, що відстань між шарами нанотрубок може змінюватися від стандартної для графіту величини близько 0,34 нм до її подвоєного значення 0,68 нм. Це свідчить про наявність дефектів у багат шарових нанотрубках, коли частково або повністю відсутні один або декілька із внутрішніх їхніх шарів.

10.3. ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Кількісний розрахунок енергетичного спектра нанотрубок є непростю теоретичною задачею, оскільки навіть у разі ідеалізованих моделей доволі складно врахувати передовсім деформації довжин хімічних зв'язків між атомами вуглецю і кутів між ними. Особливо складною є ця задача для довільної киральності нанотрубок, коли кожен із трьох sp^2 зв'язків атома вуглецю зі своїми найближчими сусідами і кожен із кутів між ними деформуються по-різному внаслідок різної орієнтації зв'язків щодо осі трубки. Дещо простішим є завдання для граничних випадків — zigzag-конфігурації, коли один із С-С зв'язків для кожного атома вуглецю є паралельним до осі нанотрубки і тому не деформується під час згортання графітового шару у циліндр, та armchair-конфігурації, коли один із трьох С-С зв'язків для кожного атома вуглецю є перпендикулярним до осі нанотрубки. Але навіть у цих випадках кількісні співвідношення, що встановлюють зв'язок між структурними й енергетичними характеристиками вуглецевих нанотрубок, можуть бути отриманими

тільки на підставі модельних розрахунків з використанням сильно спрощених припущень.

Першим із таких припущень на π до з'ясування принципів рис енергетичної структури вуглецевих нанотрубок є припущення про те, що як відправна точка для i -ї опису може бути використана добре відома енергетична зонна структура двовимірного графітового шару. Основним елементом цієї структури є перша зона Бріллюена. У разі моноатомного графітового шару, як ми уже згадували, вона має форму правильного шестикутника.

Оскільки, як і у разі графітового шару, основним структурним елементом просторової конфігурації вуглецевої нанотрубки є правильний шестикутник, у вершинах якого розміщені атоми вуглецю, то саме шестикутна зона Бріллюена графітового шару може бути використана для з'ясування принципів рис зонного спектра вуглецевої нанотрубки. При цьому потрібно урахувати таке. Для 2D-структури графіту внаслідок квазінеперервної зміни хвильового числа електрона k фактично всі квантові стани у межах шестикутника зони Бріллюена будуть дозволеними для електрона. Для 1D-структури вуглецевої нанотрубки хвильове число електрона змінюватиметься квазінеперервно тільки вздовж її осі. А поперек осі нанотрубки для електрона буде доступним тільки скінченна, невелика кількість значень хвильового числа. Скільки й які саме із цих значень припадають на область шестикутника першої зони Бріллюена графітового шару, буде безпосередньо залежати від довжини кола основи трубки, в яку згорнуто цей шар. Смісл таких порівнянь і розрахунків зводиться до того, щоби встановити, будуть чи не будуть потрапляти у лінійні набори дозволених значень хвильового числа для одновимірних електронів вуглецевої нанотрубки ті його значення, які у межах першої зони Бріллюена графітового шару відповідають локалізації абсолютних екстремумів валентної зони і зони провідності для 2D електронів. Якщо потрапляють, то тоді нанотрубка матиме металевий характер, оскільки C і V зони графітового шару вироджені у K точках його зони Бріллюена. Якщо ні, то тоді між абсолютними екстремумами C і V зон нанотрубки існуватиме скінченний енергетичний зазор і така нанотрубка буде напівпровідником з тією чи іншою забороненою зоною.

Наведені міркування змушують нас детальніше розглянути питання про першу зону Бріллюена моноатомного графітового шару.

Оскільки графіт володіє гексагональною симетрією, його двовимірною елементарною коміркою — це 60 або 120-градусний ромб. Якщо вважати параметр $2D$ ґратки графіту таким, що дорівнює a , то вектори елементарних трансляцій графіту a_1 і a_2 можна записати, наприклад, так:

$$\begin{aligned} a_1 &= a i \\ a_2 &= \frac{a}{2} i + \frac{\sqrt{3}a}{2} j \end{aligned} \quad (10.18)$$

де i, j — одиничні вектори вздовж осей OX і OY . Довжина кожного з них дорівнюватиме a , а кут між ними — 60° .

Щоб побудувати першу зону Бріллюена, треба побудувати обернену ґратку графіту. Для того, щоб для розв'язання цієї двовимірної задачі можна було скористатися стандартним визначенням векторів оберненої ґратки b_i ; тривимірних структур

$$b_i = \frac{2\pi \cdot a_j \times a_k}{a_i \cdot a_j \times a_k}, \quad (10.19)$$

допустимо, що вектор a_i є паралельним до осі OZ . У такому разі площина, в якій лежатимуть вектори оберненої ґратки b_1 і b_2 , збігатиметься з площиною, в якій розташовані вектори a_1 і a_2 .

Користуючись співвідношеннями (10.18) і (10.19), знаходимо

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{2\pi}{a} \left(i - \frac{1}{\sqrt{3}} j \right) \\ b_2 &= \frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} j \end{aligned} \quad (10.20)$$

Як бачимо, вектори оберненої ґратки графіту b_1 і b_2 є перпендикулярними до векторів прямої ґратки a_1 і a_2 відповідно, їхня довжина становить $\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$, а кут між ними дорівнює 120° .

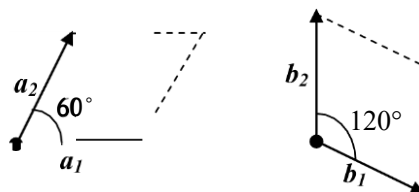


Рис. 10.15. Вектори елементарних трансляцій прямої (а₁, а₂) та оберненої (b₁, b₂) ґраток графіту

Взаємне розташування векторів елементарних трансляцій прямої та оберненої ґраток графіту і побудованих на них елементарних паралелограмів-комірок показано на рис. 10.15.

Реальна елементарна комірка моноатомного шару графіту може бути побудована із трьох таких паралелограмів I—III, як показано на рис. 10.16, а (атоми вуглецю будуть розташовані тільки у вершинах шестикутника і жодного атома в його центрі). Відповідно до цього першій зоні Бріллюена графітового шару буде відповідати так само шестикутник, сформований трьома ромбами i—III, як показано на рис. 10.16, б.

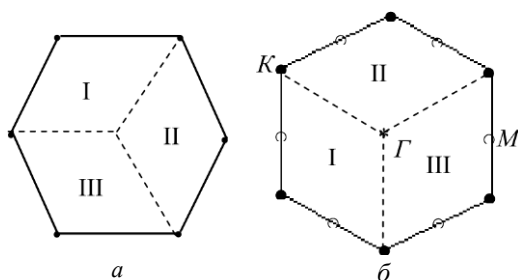


Рис. 10.16. Шестикутна комірка графіту (а) і відповідна 'ii' просторовій орієнтації"перша зона Бріллюена графіту (б)

Як бачимо з рис. 10.16, шестикутник просторової структури графіту і шестикутник першої зони Бріллюена в єдиній системі координат повернуті один відносно одного на кут 30° і навколо осі, що проходить через центр шестикутника перпендикулярно до його площини. Це дуже важлива обставина для подальшого розуміння формування металевого чи напівпровідникового стану нанотрубок залежно від їхньої киральності. Із високосиметричних точок зони Бріллюена — Γ , M , K (рис. 10.16) — для нас найбільший інтерес становить шестикратно вироджена точка K , яка відповідає вершинам шестикутника, оскільки точки K — це точки локалізації абсолютних екстремумів валентної зони і зони провідності графітового шару, в яких вони змикаються, формуючи енергетичну структуру, яку прийнято розглядати як напівпровідник з нульовою забороненою зоною або як напівметал.

Тепер ми можемо зробити наступний крок у модельному розгляді енергетичної структури вуглецевих нанотрубок. Він полягатиме в тому, що ми для простоти будемо вважати, що під час згортання графітового шару у трубку всі атоми вуглецю залишаються еквівалентними на поверхні трубки, так само, як вони були еквівалентними у графітовому шарі. Зрозуміло, що насправді

це не так і причиною цього є неоднакова деформація різних хімічних зв'язків і кутів між ними, що виникає під час згортання і про яку йшлося вище. Тому для реалізації такого припущення необхідна оптимізація в модельних конструкціях геометричної структури нанотрубки, яка б давала змогу вирівнювати довжини зазначених хімічних зв'язків і кутів.

Оптимізують структуру вуглецевої нанотрубки за два етапи. При цьому використовують ту обставину, що елементарна комірка $2D$ графітового шару містить два різні вузли, A і B , як показано на рис. 10.17.

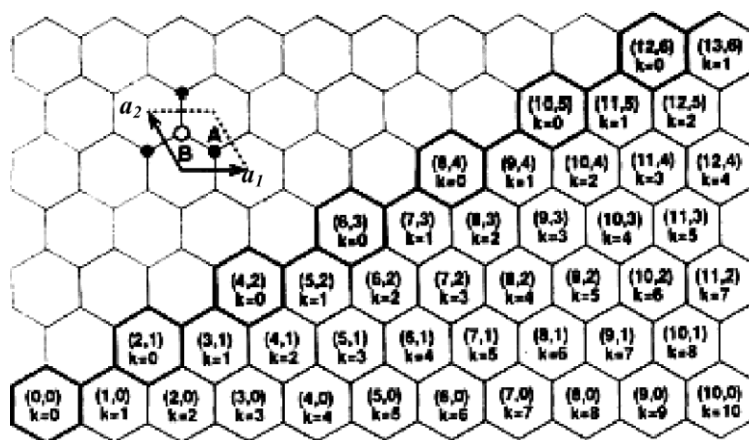


Рис. 10.17. Двовимірний графітовий шар. Елементарна комірка, побудована на векторах елементарних трансляцій a_1 і a_2 , містить два різні вузли A і B . Індекс k , яким часто зручно користуватися для опису електричних властивостей нанотрубок і який наведено на рисунку, визначається згідно із співвідношенням $k = n' - 2m'$

На першому етапі конструювання нанотрубки усі вузли A проєктуються на поверхню циліндра так само, як би це відбувалося під час простого згортання плоского шару графіту в трубку. На другому етапі радіус трубки доводять до величини, яка забезпечує вузлам B на поверхні циліндра такі позиції, за яких відстані між будь-якими сусідніми точками A і B стають рівновеликими і дорівнюють d_j – міжатомній віддалі у графітовому шарі. Радіус сконструйованої в такий спосіб вуглецевої нанотрубки є дещо більшим відносно того, який отримують простим згортанням графітового шару, а кути між $C-C$ зв'язками дещо меншими за ті, які є у графіті, тобто за 120° . Зате сконструйована у такий спосіб нанотрубка має основну структурну особливість графітового шару — еквівалентність позицій всіх атомів вуглецю в структурі.

Після того, як сконструйовано вуглецеву нанотрубку, що характеризується адекватним до графітового шару розташуванням атомів вуглецю, можна використати першу зону Бріллюена графітового шару для з'ясування принципових рис енергетичної структури таких модельних нанотрубок. Надалі для визначеності застосовуватимемо таке подання комірок графітового шару і формованих з нього нанотрубок, як наведено на рис. 1.17, тобто будемо працювати у системі відліку 120° ромба.

Крім того, щоб зберегти однозначну відповідність між структурою нанотрубки й її індексами киральності, обмежимося набором останніх, що задовольняють умову $l' * 2m' * 0$. Реально це означає, що основу нанотрубок ми формуватимемо з ланцюжків шестикутників, які розміщені у правій нижній частині графітового листа, наведеного на рис. 10.17. Річ у тім, що якщо для побудови основи нанотрубок використати будь-який із придатних наборів шестикутників графітового листа, то можна сконструювати “двійники” – нанотрубки з однаковою структурою, але різними індексами киральності. На додачу, для зручності введемо іншу пару індексів l і t , зв'язаних з індексами киральності нанотрубок l' і m' так: $l' = lN$, $m' = tN$. Тоді вуглецеву нанотрубку киральності (l', m') можна подати як нанотрубку $(l, t)N$. Зручність такого запису полягає в тому, що за його використання (l, t) визначає “конструкційну одиницю” у напрямі кола основи вуглецевої нанотрубки, а N задає кількість конструкційних одиниць, з яких сформовано коло основи.

Перехід від плоского шару графіту до вуглецевої нанотрубки — це перехід від $2D$ до $1D$ структури. Це означає, що не увесь масив хвильових векторів $k - k_x - k_y$, доступних для електрона в графітовому шарі, тепер доступний для нього в нанотрубці, оскільки в напрямку обмеження розміру (поперек нанотрубки) хвильове число електрона зазнає квантування. Ступінь дискретності хвильового числа, тобто ширина інтервалу між двома його дозволеними значеннями, буде визначатися довжиною кола основи трубки, тобто кількістю N конструкційних одиниць (l, t) у колі основи.

Щоб знайти енергетичний спектр будь-якої системи, необхідно розв'язати рівняння Шредінгера з граничними умовами, які відповідають цій системі. Для періодичних систем скінченних розмірів S застосовують зазвичай циклічні граничні умови, які, як відомо, зводяться до того, що у разі зміни координати на величину S

система переходить в еквівалентний вихідному фізичний стан, тобто хвильова функція електрона набуває того самого значення.

Математично циклічні граничні умови записують як

$$C k = 2\pi q, \quad (10.21)$$

де q – це ціле число, яке набуває значень $0, +1, +2$ і т. д. Вони приводять до дискретизації дозволених значень хвильового вектора електрона в першій зоні Бріллюена, які за умови симетричного відносно $k = 0$ запису визначаються як

$$k = 0; \pm \frac{2\pi}{C}; \pm \frac{4\pi}{C}; \dots + \frac{N_C}{2} \frac{2\pi}{C} \quad (10.22)$$

Ураховуючи, що фізичні стани періодичної структури, які відповідають хвильовим векторам k і $k' = k + b$, де b – вектор оберненої ґратки, еквівалентні між собою, величина N_C визначається кількістю вузлів прямої ґратки, що поміщаються на проміжку завдовжки C (кількістю конструкційних одиниць на цьому проміжку). З цих самих міркувань еквівалентності від'сміне значення $k = -(\frac{N_C}{2}) \frac{2\pi}{C}$ у ряд (10.22) не входить, оскільки воно відрізняється від значення $k = +(\frac{N_C}{2}) \frac{2\pi}{C}$ на вектор оберненої ґратки. Отже, повна кількість значень k , заданих співвідношенням (10.22), точно дорівнює N_C .

Для листа графіту макроскопічних розмірів величина N_C є дуже великою, тому хвильове число електрона у межах першої зони Бріллюена та й загалом змінюється квазінеперервно. У нанотрубці квазінеперервна зміна хвильового числа електрона зберігається тільки у напрямку, паралельному до її осі. У поперечному напрямку характеристичний розмір C – це довжина вектора $CN = na + ma = (na + ma)N$, що дорівнює довжині кола основи нанотрубки. Оскільки таке коло містить N конструкційних одиниць структури, то N визначає кількість дозволених значень хвильового числа k поперек нанотрубки, або, що те саме, кількість одновимірних енергетичних підзон нанотрубки. Якщо якась із цих дозволених одновимірних енергетичних підзон пройде через точку зони Бріллюена, в якій V_i є C зони вироджуються (k -точки у разі ідеального шару графіту), нанотрубка матиме металеві властивості. В інших випадках вуглецеві нанотрубки будуть напівпровідниками.

За яких умов одновимірні енергетичні зони нанотрубки пересікають K точки зони Бріллюена графіту? Щоб знайти відповідь на це запитання, розглянемо два граничні випадки – вуглецеві нанотрубки zigzag- і armchair-конфігурації.

Характерною особливістю вуглецевих нанотрубок zigzag-конфігурації $(1,0)N$, як бачимо з рис. 10.18, а, є те, що частина міжатомних С – С зв'язків для них є паралельними до осі трубки. Водночас у просторі хвильових векторів k дві із шести границь першої зони Бріллюена перпендикулярні до напрямку, що збігається з напрямком осі трубки (рис. 10.18, б). Характер першої зони Бріллюена нанотрубки zigzag-конфігурації дає змогу легко знайти умову, за якої дозволені одновимірні енергетичні підзони пересікатимуть її границю в точці k . Для цього необхідно розділити будь-який із двох відрізків ΓM , що не збігається з напрямком осі трубки, на стільки частин, скільки конструкційних одиниць N містить коло основи нанотрубки $(1,0)N$ і через ці точки провести вертикальні лінії, паралельні до осі нанотрубки. Нагадаємо, що згідно з (10.22) крайнє значення хвильового вектора k включається в побудову тільки один раз. Оскільки відстань по горизонталі між центром зони Бріллюена Γ і точкою k вдвічі переважає відстань між точками K і M , то звідси випливає, що дозволені одновимірні енергетичні підзони перетинатимуть точку K для всіх $(1,0)N$ вуглецевих нанотрубок, для яких N є кратним до 3, тобто $N = 3, 6, 9, 12, \dots$ Приклад нанотрубки $(1, 0)_6$ показано на рис. 10.18.

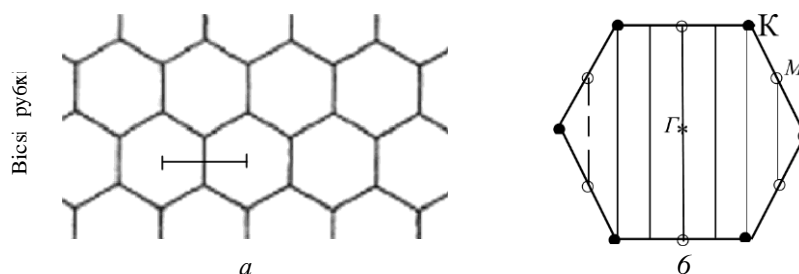


Рис. 10.18. а — геометрична конфігурація вуглецевої нанотрубки zigzag-конфігурації $(1, 0)N$. Горизонтальний лінійний відрізок — конструкційна одиниця $(1, 0)$ вздовж кола основи нанотрубки; б — перша зона Бріллюена моноатомного шару графіту і хвильові вектори (вертикальні лінії), дозволені циклічними граничними умовами вздовж кола основи нанотрубки (на прикладі нанотрубки $N = 6$)

Чи матимуть нанотрубки киральності $(1, 0)N$ ($N = 3, 6, 9, \dots$) металеві властивості? Якби точка дотику С і V зон моноатомного графітового шару не зміщлася з позиції кутів зони Бріллюена (точок Γ під час його згортання у трубку, то так би і було. Однак, як показує кількісний розрахунок, через підсилення електронного обміну між атомами вуглецю в напрямку кола основи, спричиненого викривленням

поверхні трубки, точка виродження C і V зон дещо зміщається з Γ точки. Це зміщення відбувається в напрямку, перпендикулярному до напрямку квазінеперервної зміни хвильового вектора k одновимірних енергетичних підзон, а тому точка виродження C і V зон нанотрубки типу $(1, 0)N$ (N — 3, 6, 9, ...) не потрапляє у ряд його дозволених значень. Внаслідок цього вуглецеві нанотрубки zigzag-конфігурації $(1, 0)N$ з N , кратним до 3, будуть за енергетичною структурою не металами з нульовою забороненою зоною, а напівпровідниками з вузькою забороненою зоною. Інші нанотрубки zigzag-конфігурації будуть напівпровідниками із середньою або широкою забороненими зонами.

Наскільки широкою буде заборонена зона нанотрубки $(1, 0)N$ з тими чи іншими індексами киральності, залежить від того, як далеко найближча вертикальна лінія дозволених значень хвильового вектора k перетне границю першої зони Бріллюена відносно точки k -простору, в якій змикаються зона провідності і валентна зона згорнутого графітового шару. Чим більше віддалятиметься точка перетину від точки змикання, тим більшою буде ширина забороненої зони нанотрубки. У міру зростання N позиція і відстань між вертикальними лініями дозволених значень хвильового вектора k будуть змінюватися, внаслідок чого точки їхнього перетину з краєм першої зони Бріллюена будуть то віддалятися, то наближатися до точки Γ . Як результат, ширина забороненої E_g Нанотрубок $(1, 0)N$ буде немонотонно змінюватися залежно від кількості конструкційних одиниць в колі основи циліндра трубки N . Цей висновок підтверджується і модельними розрахунками, деякі результати яких показано на рис. 10.19.

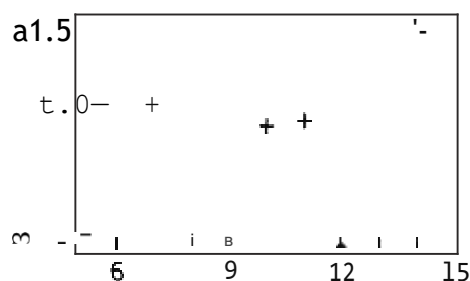


Рис. 10.19. Ширина забороненої зони як функція кількості шестикутників у колі основи вуглецевих нанотрубок $(1, 0)N$. Кружечками і хрестиками відображено класи вузькощільних і середньощільних напівпровідників відповідно. (За даними роботи Hamada N., Sawada S., Oshiyama A. *Phys. Rev. Letters* 68 (1992) 1579)

Металеві властивості мають вуглецеві нанотрубки агтсгаіг-конфігурації, які можна подати як $(2, 1)/N$. Характерною особливістю їхньої будови є те, що третина $C—C$ зв'язків, як бачимо з рис. 10.20, а, є перпендикулярними до осі трубки. Водночас у просторі хвильових векторів k дві із шести границь першої зони Бріллюена є паралельними до напрямку, що збігається з напрямком осі трубки (рис. 10.20, б). Внаслідок такої орієнтації зони Бріллюена набір значень хвильових векторів, які дозволені циклічними граничними умовами для нанотрубок агтсгаіг-конфігурації, завжди містить точку K для будь-якого N , оскільки лінія, що перетинає точку Γ , яка є початком відліку для хвильових векторів k , завжди перетинає точку Γ . Підсилення електронного обміну у напрямку кола основи агтсгаіг-нанотрубки, так само, як для нанотрубок zigzag-конфігурації, переміщує точку виродження C і U зон з точки K . Але тепер це зміщення відбувається в напрямку, паралельному до напрямку квазі-неперервної зміни хвильового вектора k одновимірних енергетичних підзон нанотрубки. Внаслідок цього точка виродження C і V зон нанотрубок типу $(2, 1)N$ завжди потрапляє у ряд дозволених значень вектора k . Через це вуглецеві нанотрубки агтсгаіг-конфігурації за будь-яких значень індексів киральності є провідниками.

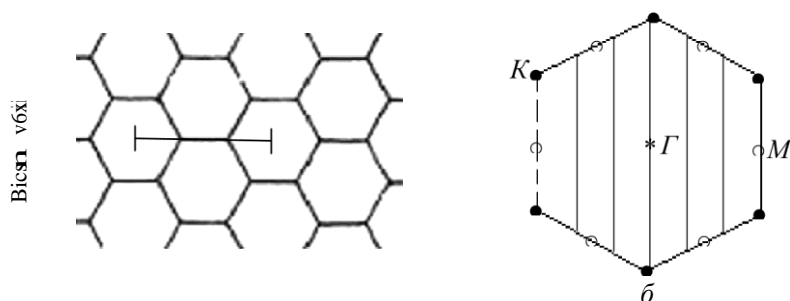


Рис. 10.20. а — геометрична конфігурація вуглецевої нанотрубки агтсгаіг-конфігурації $(2,1)N$. Горизонтальний лінійний відрізок — конструкційна одиниця $(2, 1)$ вздовж кола основи нанотрубки; б — перша зона Бріллюена моноатомного шару графіту і хвильові вектори (вертикальні лінії), дозволені циклічними граничними умовами вздовж кола основи нанотрубки (на прикладі нанотрубки $N = 6$)

Отже, аналіз енергетичної структури вуглецевих нанотрубок, який ґрунтується на енергетичній структурі моноатомного шару графіту і циклічних граничних умовах для хвильового вектора вільного електрона, які виникають при згортанні цього шару в нанотрубку, засвідчує, що вуглецеві нанотрубки повинні володіти

широким спектром електронних властивостей, які у періодичний спосіб змінюються від таких, що притаманні металам, до таких, які притаманні типовим напівпровідникам.

Характер електронного спектра вуглецевої нанотрубки – металевий чи напівпровідниковий – залежить від її структурних параметрів (діаметра і киральності) і підпорядковується загальному правилу, яке зводиться до співвідношення між індексами киральності. Його найпростіше сформулювати, якщо замість індексів киральності (l', m) вибрати єдиний індекс $k = n' - 2m'$ (або в системі відліку 60° ромба $k - n - m$). Тоді правило, яке визначатиме електронні властивості вуглецевих нанотрубок (l', m) $(n' \neq 2m' \neq 0)$, можна записати так:

- нанотрубка є провідником, тобто має скінченну густину станів вільних електронів на рівні Фермі при 0 К, якщо $k = n' - 2m' = 0$;
- нанотрубка є напівпровідником, тобто володіє нульовою густиною станів вільних електронів на рівні Фермі при 0 К, якщо $k = n' - 2m' \neq 0$. Якщо індекс k кратний до 3, тобто $k = n' - 2m' = 3J$ ($J = 1, 2, 3, \dots$), то напівпровідникова нанотрубка має вузьку заборонену зону, а для всіх інших значень k , не кратних до 3, тобто $k = n' - 2m' = 3J + 1$ та $k = n' - 2m' = 3J + 2$, нанотрубка є напівпровідником із середньою або широкою забороненою зоною.

Нагадаємо, що сформульовані висновки щодо властивостей одностінних вуглецевих нанотрубок отримані за припущення, що всі атоми вуглецю на їхній поверхні є еквівалентними. Однак за низьких температур симетрія структури вуглецевої нанотрубки може знижуватися за рахунок спотворення ґратки, наприклад, одновимірний метал може зазнавати під час охолодження переходу Пайєрлса в діелектричний стан. Можна очікувати також іншої нестабільності, такої, наприклад, як надпровідність.

Виродження валентної зони і зони провідності в деякій точці зони Бріллюена означає, що їхні абсолютні екстремуми на шкалі енергій збігаються у цій точці. Перетворення забороненої зони на нуль супроводжується, як зазначалося в п. 3.2, зміною характеру закону дисперсії вільних носіїв заряду, який в околі екстремуму k_{extr} набуває лінійного вигляду:

$$E(k) = \hbar(k - k_{extr}) / \alpha. \quad (10.23)$$

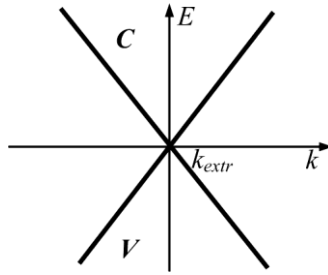


Рис. 10.21. Закон дисперсії для вільних електронів і дірок в околі екстремуму напівпровідника з нульовою шириною забороненої зони

Схематично залежність $E(k)$ для електронів зони провідності і дірок валентної зони в околі екстремуму безщілинного напівпровідника чи напівметалу показана на рис. 10.21.

Така ситуація характерна, зокрема, для графіту. Вона ж реалізуватиметься і для одностінних вуглецевих нанотрубок для напрямку руху електронів вздовж осі нанотрубки. Поперек нанотрубок енергетичний спектр буде квантованим. Енергетична діаграма одновимірного напівпровідника з нульовою і відмінною від нуля забороненими зонами схематично може бути зображена так, як показано на рис. 10.22.

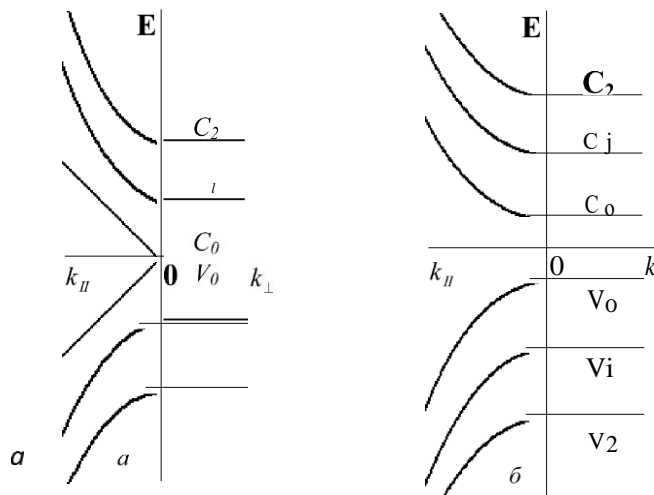


Рис. 10.22. Енергетична діаграма одновимірного напівпровідника з нульовою (а) і відмінною від нуля (б) забороненими зонами за k_{extr}

Як показано у п. 3.4, зміна закону дисперсії від квадратичного до лінійного змінює енергетичну залежність густини станів. Оскільки за своєю суттю вуглецеві нанотрубки є квазіодновимірними системами, то їм притаманний і характерний для $1D$ систем енергетичний розподіл густини станів $\rho(E)$. Для напівпровідникових нанотрубок з

відмінною від нуля забороненою зоною цей розподіл для усіх одновимірних зон — як зони провідності Cd , $C1$, $C2$., так і валентної зони $V0$, $V1$, V ... матиме вигляд, аналогічний до отриманого нами раніше (рис. 3.9). Піки густини станів, які відповідають енергіям екстремумів $1D$ енергетичних зон, називають особливостями, або сингулярностями ван Гова. У проміжку між одновимірними зонами Cd і V густина станів дорівнюватиме нулю.

Для безщілинних нанотрубок ситуація буде дещо іншою. Пікоподібна, осцилювальна густина станів спостерігатиметься тільки для енергій, вищих за дно першої збудженої одновимірної зони $C1$, і нижчих за стелю першої збудженої валентної зони $V1$. У проміжку між ними густина станів буде формуватися виродженими у точці екстремуму одновимірними зонами Cd і V з лінійним законом дисперсії вільних носіїв заряду, тому в цьому проміжку вона буде сталою і відмінною від нуля. Схематично енергетична залежність густини станів для двовимірного шару графіту і сформованих з нього напівметалевих і напівпровідникових одностінних вуглецевих нанотрубок показана на рис. 10.23.

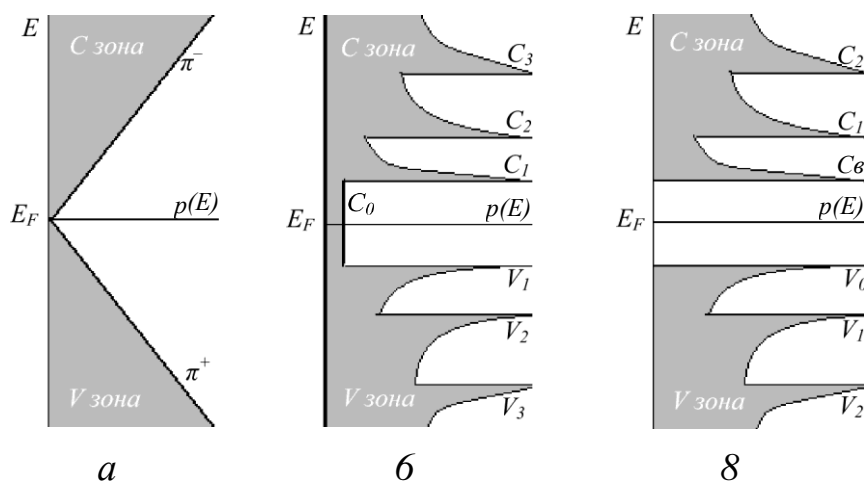


Рис. 10.23. Схематична енергетична залежність густини дозволених квантових станів вільних носіїв заряду (заштрихована) для двовимірного шару графіту (а) і сформованих з нього напівметалевої (б) і напівпровідникової (в) одностінних вуглецевих нанотрубок

Для реальної вуглецевої нанотрубки ситуація, звичайно, значно складніша. Дозволені стани для електрона у трубці походять із $2s$ - і $2p$ -станів атомів вуглецю — перші дають основний внесок у густину електронних станів нижче і вище від рівня Фермі E_F , другі домінують

у формуванні густини станів в околі E_F . Типові розподіли розрахованої густини станів електронів в околі рівня Фермі на прикладі нанотрубок різних діаметрів, які згідно зі значенням індексу $k - p' - 2m'$ стосуються напівпровідників з середньою або широкою забороненою зоною, показано на рис. 10.24.

Як видно із наведених даних, парціальні внески p/t - і sp^2 -компонент у сумарну густину станів електронів у нанотрубках з різними k зазнають істотних змін у разі зміни діаметра останніх. Для трубок великого діаметра густина станів навколо E_F формується переважно з p/t -компоненти, тоді як для трубок малого діаметра до p/t -компоненти істотно домішується sp^2 -складова. Крім того, коли діаметр нанотрубки зменшується, p/t парціальна складова густини станів змінює форму з симетричної на істотно асиметричну і збільшується її протяжність на шкалі енергій. Ширина забороненої зони, яка формується рог-станами, збільшується. Для дуже малих діаметрів заборонена зона напівпровідникових нанотрубок буде відчувати вплив гібридизації p/t і sp^2 -станів.

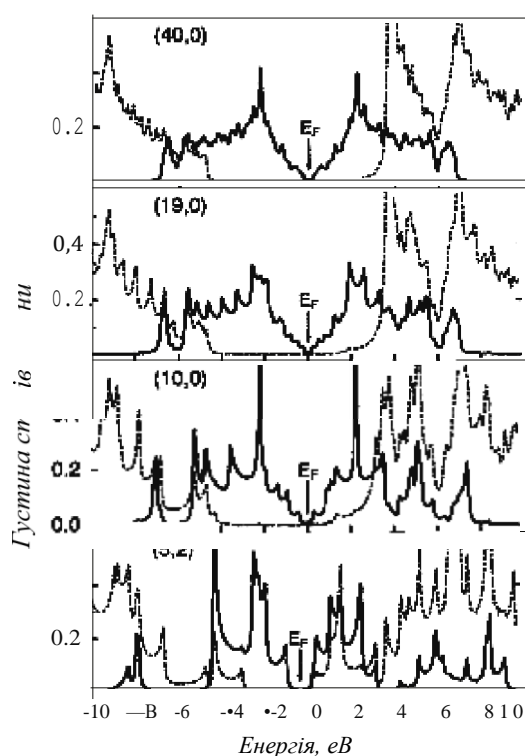


Рис. 10.24. Парціальна густина станів p/t - (суцільні лінії) і sp^2 -компонент (штрихові лінії) в околі рівня Фермі E_F для вуглецевих нанотрубок з індексами киральності $(40, 0)$, $(19, 0)$, $(10, 0)$ і $(5, 2)$ і діаметрами трубок 22,16 нм, 11,0 нм, 5,54 нм і 2,46 нм відповідно. (Згідно з Yorikawa H., Muramatsu S. Phys. Rev. B 50 (1994) 12203)

Розрахунки розподілу електронної густини станів показують, що ширина забороненої зони напівпровідникових вуглецевих нанотрубок є монотонно спадною функцією їхнього радіуса. Результати таких розрахунків наведено на рис. 10.25, де подано розраховані для різних значень індекса киральності k залежності ширини забороненої зони E_g ДОВгої одношарової нанотрубки, вираженої в одиницях $\hbar v_F$ енергії взаємодії двох р-електронів, що належать двом сусіднім атомам вуглецю в графітовій ґратці, яка приводить до утворення тт-зв'язку, від радіуса нанотрубки R , вираженої в одиницях міжатомної відстані у графіті — a — a/d .

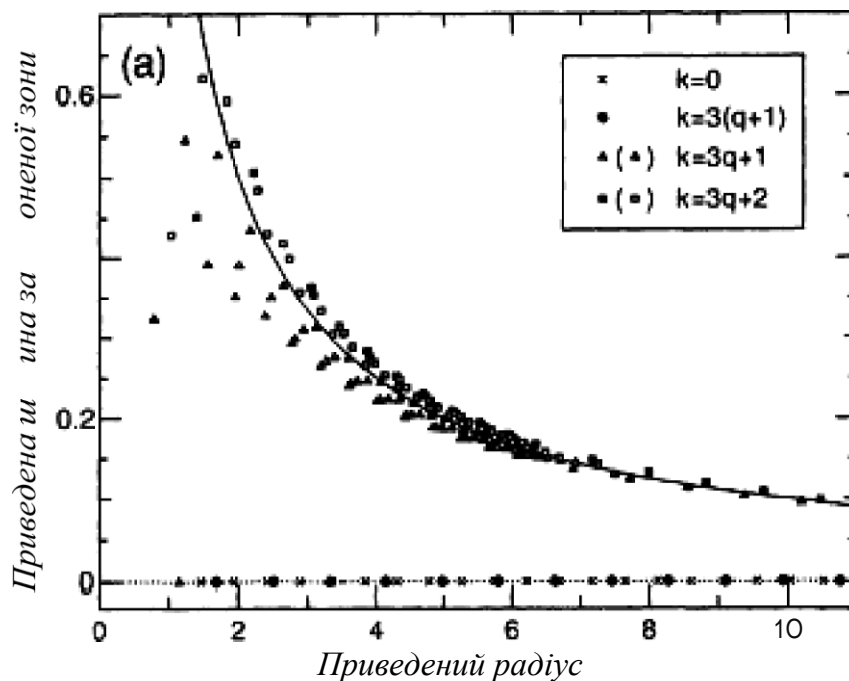


Рис. 10.25. Розраховані значення ширини забороненої зони вуглецевих нанотрубок як функція їхнього радіуса. Хрестики відповідають металевим, кружечки — вузькощільним, трикутники і квадрати — середньощільним нанотрубкам. Суцільна лінія — апроксимаційна залежність приведеної ширини забороненої зони E_g від приведеного радіуса a/d — $E_g / (\hbar v_F) \approx 1/m_d \{3z/d\}$ з Yorikawa H., Muramatsu S. Phys. Rev. B 50 (1994) 12203

Як видно, ці дві безрозмірні характеристики із задовільною точністю пов'язані взаємно оберненою залежністю

$$\varepsilon_g = \frac{1}{R_d}, \quad (10.24)$$

яку передбачає теорія, що нехтує змішуванням між pp - і sp $^2\sigma$ -станами і малими відмінностями в $\{pp\}$, які виникають для різних напрямків $C - C$ зв'язків на поверхні трубки. Водночас урахування цих чинників дає хоча й невеликі, але стійкі відмінності від зазначеної залежності. Для середньощільних нанотрубок, для яких індекс киральності $k = n' - 2m'$ можна подати як $k = 3J + 1$ ($J = 0, 1, 2, \dots$), заборонена зона виходить дещо меншою, ніж передбачає апроксимаційне співвідношення (10.24), тоді як для нанотрубок з $k = 3J + 2$ – дещо більшою.

Ще сильніше ширина забороненої зони вуглецевих нанотрубок змінюється у разі зміни їхнього радіуса у вузькощільних нанотрубках $k = 3(J + 1)$. До такого висновку привели результати досліджень, виконаних за низьких (приблизно 5 K) температур у надвисокому вакуумі з використанням сканувальної тунельної мікроскопії атомарної роздільної здатності, виконані на нанотрубках zigzag-конфігурації високої якості. Спектри тунельних вольт-амперних характеристик і вольтових залежностей кондактансу dI/dV , виконані за високої роздільної здатності, дають змогу вивчати енергетичний розподіл густини станів вуглецевих нанотрубок поблизу рівня Фермі. Це зумовлено тим, що, з одного боку, саме стани поблизу рівня Фермі беруть участь у перенесенні електричного заряду за низьких температур, а з іншого – тим, що нормалізований кондактанс $(dI/dV)/(I/V)$ системи, який відповідає тому чи іншому прикладеному зміщенню V , є пропорційним до локальної густини електронних станів у системі на рівні eV .

Якість нанотрубок, під час дослідження яких були зроблені висновки щодо характеру залежності ширини забороненої зони вузькощільних нанотрубок від значення індексів киральності, а, відповідно, від їхнього радіуса, ілюструє зображення, виконане для одного з представників цієї групи – нанотрубок $(15, 0)$ – на рис. 10.26, а (для забезпечення якісного електричного контакту нанотрубки для досліджень наносилися на орієнтовані в площині (111) підкладки з золота). Результати досліджень для нанотрубок $(9, 0)$, $(12, 0)$ і $(15, 0)$ подано на рис. 10.26, б, в.

На наведених експериментальних залежностях густини станів від енергії чітко видно різкі провали, які засвідчують існування смуг заборонених для електрона енергій поблизу рівня Фермі, тобто напівпровідниковий характер вуглецевих нанотрубок досліджених індексів киральності. Ширина енергетичних щілин, що відповідають

нульовій густині електронних станів, с тим більшою, чим менші індекси киральності нанотрубки, тобто чим менший її радіус. Для наведених на рис. 10.26 нанотрубок (9, 0), (12, 0) і (15, 0) були отримані такі значення забороненої зони — $0,080 \pm 0,005$, $0,042 \pm 0,004$ і $0,029 \pm 0,004$ еВ відповідно.

Зміни ширини забороненої зони вузькощілинних (п' 0) вуглецевих нанотрубок залежно від їхнього радіуса, одержані на підставі цих експериментів, наведено на рис. 10.27.

Як можна бачити з рис. 10.27, експериментальні зміни ширини забороненої зони добре екстраполюються оберненою квадратичною залежністю

$$E_g = \frac{A}{R^2} . \quad (10.25)$$

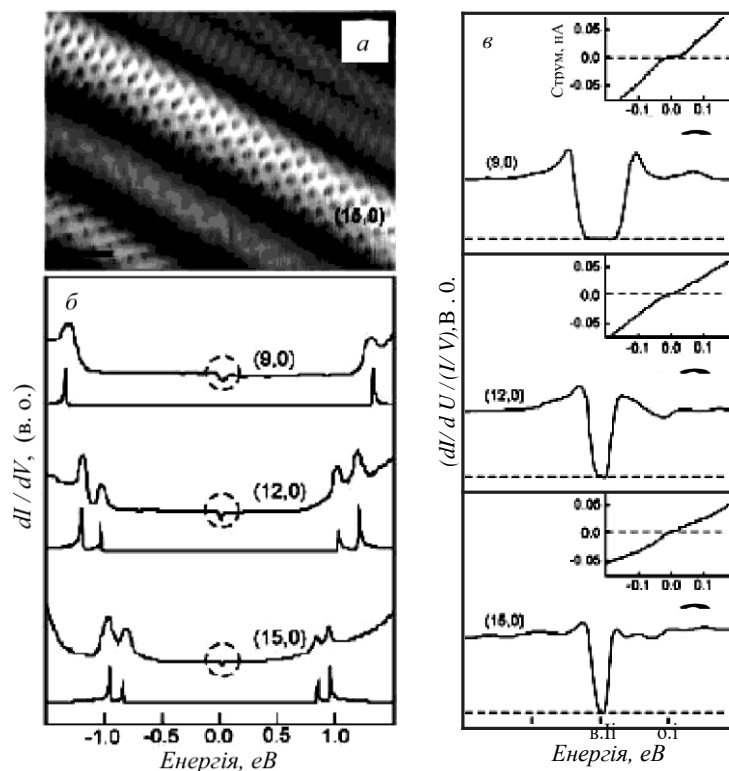


Рис. 10.26. Атомна структура і спектри одностінних вуглецевих нанотрубок zigzag-конфігурації: а — типова картина нанотрубки (15, 0), отримана за допомогою сканувального електронного мікроскопа атомарної роздільної здатності. Шкала масштабу — 1 нм; б — типові криві тунельного кондуктансу dI/dV і розраховані густини електронних станів; в — типові криві нормалізованого кондуктансу $(dI/dV)/(I/V)$ високого розділення і вольт-амперні характеристики (на вставках). (Згідно з Ouyang M., Huang J.-L., Cheung C.L., Lieber C.M. Science 292 (2001) 702)

Обернена квадратична залежність $E_g(R)$ для вуглецевих нанотрубок вказує на те, що основну роль у виникненні забороненої щільності енергій відіграє викривлення графітового листа, яке зменшує перекриття найближчих сусідніх атомних p -орбіталей і зміщує значення хвильового числа kF , що відповідає енергії Фермі, з K -точки зони Бріллюєна графіту. Модель жорстких хімічних зв'язків передбачає у такому разі для вузькощільних нанотрубок zigzag-конфігурації залежність

$$E_g = \frac{3\gamma_0 d_0^2}{16R^2}, \quad (10.26)$$

де γ_0 — обмінний матричний елемент жорсткого зв'язку; $d_0 = 0,142$ нм — міжатомна відстань у графіті.

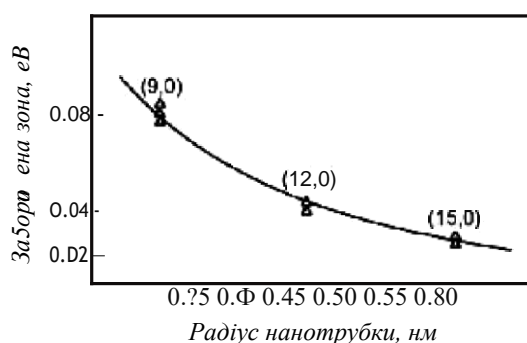


Рис. 10.27. Ширина забороненої зони вузькощільних $(n', 0)$ вуглецевих нанотрубок як функція їхнього радіуса. Кожна експериментальна точка (трикутник) відображає усереднені дані для однієї окремої нанотрубки. Суцільна лінія — екстраполяційна крива $E_g \propto 1/R^2$. (За даними роботи Ouyang M., Huang J.-L., Cheung C.L., Lieber C.M. Science 292 (2001) 702)

Характер енергетичного розподілу густини станів реальних вуглецевих нанотрубок поблизу рівня Фермі істотно залежить не тільки від власних структурних параметрів. Його можуть змінити спотворення симетрії структури нанотрубки, спричинені впливом її оточення, наприклад, впливом сусідніх нанотрубок, які організуються в пучок. Такі спотворення можуть викликати появу щільності енергій у енергетичному спектрі нанотрубки і переводити її з одного електронного стану в інший, наприклад, з металевий у напівпровідниковий. Можливості таких трансформацій були виявлені під час досліджень високоякісних вуглецевих нанотрубок агтсай-конфігурації.

На рис. 10.28 подано порівняння результатів досліджень, виконаних за допомогою сканувального електронного мікроскопа

атомарної роздільної здатності двох однакових нанотрубок armchair-конфігурації (16, 8). Відмінність полягала тільки в тому, що у першому випадку досліджувалася нанотрубка, яка виросла у складі пучка подібних, а у другому — індивідуальна, ізольована.

Привертають увагу два моменти дослідження — порівняння тунельних спектрів з розрахованою густиною електронних станів для ізольованої одностінної вуглецевої нанотрубки (16, 8) і поведінка цих спектрів в околі нульового зміщення.

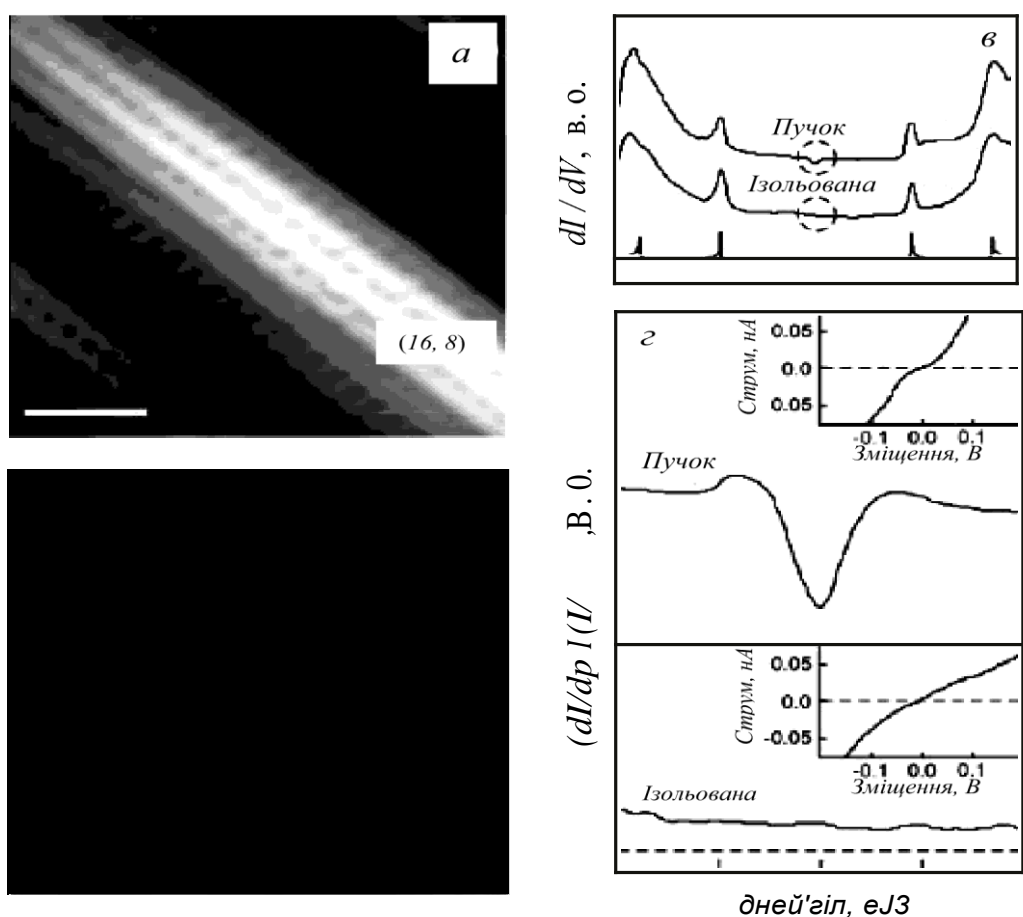


Рис. 10.28. Атомна структура і спектри одностінних вуглецевих нанотрубок armchair-конфігурації: а — картина нанотрубки (16, 8) в складі пучка, отримана за допомогою сканувального електронного мікроскопа атомарно роздільно здатності; б — картина ізольованої нанотрубки (16, 8) на підкладці Au(111).

Шкала масштабування — 1 нм; в — криві тунельного кондактансу dI/dV нанотрубки (16, 8), що відповідають випадкам (а) і (б). Нижче від експериментальних даних наведена розрахована густина електронних станів для ізольованої нанотрубки (16, 8); г — типові криві нормалізованого кондактансу $(dI/dV)/(I/V)$ високого розділення і вольт-амперні характеристики (на вставках). (За даними роботи Ouyang M., Huang J.-L., Cheung C.L., Lieber C.M. Science 292 (2001) 702)

Стосовно першого ми бачимо, що положення піків на шкалі енергій диференційної провідності ізолюваної нанотрубки і нанотрубки у пучку подібних добре узгоджуються між собою, а також з положеннями піків теоретично розрахованої густини станів одновимірних електронів ізолюваної нанотрубки (16, 8). Це вказує на те, що електронна зонна структура ізолюваних і згрупованих у пучок нанотрубок у разі високих енергій подібні і взаємодія трубка-трубка не збурює зонної структури в далекому від рівня Фермі енергетичному діапазоні.

В околі нульового зміщення тунельні спектри нанотрубки в пучку й ізолюваної нанотрубки істотно різні – у першому випадку ми бачимо появу щілиноподібної особливості в густині станів в околі рівня Фермі, чого немає в останньому випадку. Ця щілина є достатньо істотною – приблизно 100 меВ, але густина станів не зменшується повністю до нуля на рівні Фермі. Такі особливості отримали назву псевдощілин. Як і енергетична щілина у вузькощілинних нанотрубках zigzag-конфігурації, псевдощілина у нанотрубках armchair-конфігурації залежить від радіуса нанотрубки і зменшується у разі збільшення останнього.

На якісному рівні причина виникнення псевдощілини може бути пояснена на підставі можливої поведінки π - і π^* -зон. В ізолюваній armchair одностінній вуглецевій нанотрубі π - і π^* -зони мають різну парність щодо операції відбиття і перетинаються на рівні Фермі без утворення щілини. Однак коли симетрія відносно обертання порушується, наприклад, сильною взаємодією трубка-трубка, π - і π^* -зони змішуються, що веде до формування псевдощілини на рівні Фермі.

Закінчуючи розгляд цього питання, можемо підсумувати, що за електронними властивостями вуглецеві нанотрубки формують три великі класи матеріалів – провідники, вузькощілинні напівпровідники і напівпровідники із середньою або широкою забороненою зоною. Такі важливі енергетичні характеристики вуглецевих нанотрубок, як густина електронних станів і ширина забороненої зони визначаються передусім їхніми структурними характеристиками – радіусом основи і киральністю. Але вони можуть зазнавати доволі відчутних змін під впливом зовнішніх чинників, які порушують симетрію структури нанотрубки.

10.4. ДЕФЕКТИ У ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБКАХ

Реальні вуглецеві нанотрубки є далеко не ідеальними структурами. Вони містять різноманітні дефекти, які формуються під час синтезу нанотрубок, їхнього оброблення, легування, опромінення та під впливом інших зовнішніх чинників. У найкращих нанотрубках від одного до трьох відсотків атомів вуглецю розміщуються в позиціях, які порушують ідеальну упорядкованість їхньої поверхні і, отже, формують дефекти. Серед дефектів вуглецевих нанотрубок можна назвати наявність у їхній структурі п'ятикутників, семикутників, вакансій, дислокацій, легувальних атомів тощо.

Структури дефектних вуглецевих нанотрубок можуть бути поділені на чотири основні групи:

- нанотрубки з топологічними дефектами, тобто такі, які містять вуглецеві кільця, відмінні від шестикутників;
- нанотрубки з дефектами регібридизації, спричиненими схильністю атомів вуглецю до sp^2 і sp' -гібридизації;
- нанотрубки з дефектами незаповнених зв'язків — вакансіями, дислокаціями тощо;
- леговані нанотрубки, в яких атоми вуглецю заміщені атомами інших елементів.

Вивчення дефектів структури вуглецевих нанотрубок є дуже важливим і, передусім, у тому аспекті, що дефекти істотно, а інколи кардинально, змінюють властивості нанотрубок. З одного боку, це означає, що наявність дефектів може бути негативним чинником, який ускладнює прогнозування властивостей вуглецевих нанотрубок, які можуть бути отримані в результаті того чи іншого технологічного процесу їхнього виготовлення через складнощі його контролю. Проте, з іншого боку, це означає, що введення дефектів у вуглецеву сітку поверхні нанотрубки може бути дуже ефективним засобом зміни її властивостей і створення у такий спосіб нових структур, придатних для виготовлення наноприладів нового покоління.

Топологічні дефекти, відповідно до природи вуглецевих нанотрубок, з'являються передовсім поблизу їхніх закритих кінців, адже впровадження п'ятикутників (чи інших багатокутників з відмінною від шести кількістю сторін) є обов'язковою умовою

згортання плоского графітового шару в закриту просторову фігуру. Атомна структура поверхні вуглецевої нанотрубки визначає її електронні властивості, передовсім енергетичний розподіл густини станів. Відтак топологічні дефекти, змінюючи атомну структуру нанотрубки, будуть змінювати густину квантових станів вільних електронів, а через неї і всі властивості, які з густиною станів зв'язані. Під впливом топологічних дефектів структура нанотрубки змінюється локально, тому і густина станів також змінюється локально. Оскільки відношення довжини нанотрубки до її діаметра s зазвичай величиною, що перевищує $10^2 - 10^3$, топологічні дефекти, що замикають нанотрубку, істотно впливають тільки на властивості її прикінцевої області, залишаючи властивості основної частини нанотрубки незмінними. Це наочно підтверджує характер змін енергетичного розподілу густини станів вільних носіїв заряду поблизу закритого кінця нанотрубки, який на прикладі нанотрубки (10, 10) показано на рис. 10.29.

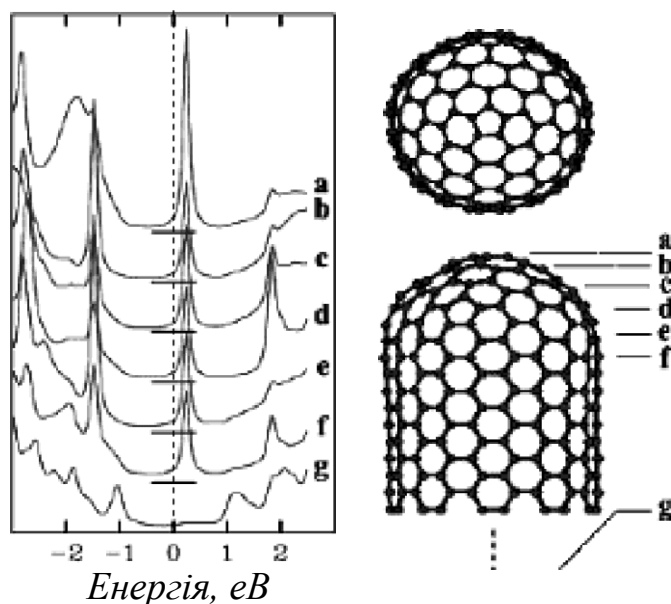


Рис. 10.29. Густина станів вздовж armchair (10, 10) нанотрубки, вершина якої сформована половиною молекули фулерена C_{60} . Горизонтальні лінії вказують нульову густину станів. Рівень Фермі відповідає нульовій енергії. Криві густини станів усереднені відповідно до атомарної структури поперечних перерізів нанотрубки, позначених буквами а — g, як показано на рисунку праворуч. (Згідно з Charlier J.-C. Acc. Chem. Res., 35 (2002) 1063)

Структура (10, 10) — це металева нанотрубка. У циліндричній області вона має постійну, відмінну від нуля, густину станів у широкому, близько $+1$ еВ, діапазоні енергій в околі рівня Фермі,

відносно якого на діаграмах рис. 10.29 ведеться відлік енергії (рис. 10.29, g).

Проте при зміщенні у напрямку до закритого закінчення нанотрубки ситуація принципово змінюється. Найважливішою рисою цих змін є поява чітко вираженого різкого піка густини станів поблизу рівня Фермі, який асоціюється з наявністю п'ятикутників на вершині нанотрубки. Таке збільшення густини станів може приводити до відповідного підсилення польової емісії носіїв заряду та особливостей енергетичного розподілу електронів, емітованих полем з масивів таких вуглецевих нановершин.

Характер змін, які відбуваються в густині квантових станів вільних електронів, істотно залежить від взаємного розміщення п'ятикутників і ступеня їхньої локалізації на кінці вуглецевої нанотрубки. Різні топології закінчення нанотрубок можуть спричиняти зміну положення додаткового піка густини станів, який може локалізуватися як в області енергій валентних станів, так і енергій, що відповідають станам зони провідності. Збільшення діаметра вершини нанотрубки спричиняє розширення піка, очевидно, внаслідок зменшення відносного впливу п'ятикутників.

Ще одним із видів топологічних дефектів вуглецевих нанотрубок, які доволі часто спостерігаються, є так звані 7-5-5-7 дефекти (або дефекти Stone-Wales), які містять пару п'ятичленних і пару семичленних кілець (рис. 10.30). Дефект 7-5-5-7 спричиняє локальну деформацію бокової графітової стінки нанотрубки і, отже, збільшення викривлення у місці локалізації. Найбільше викривлення існує на межі між двома п'ятичленними кільцями, що зумовлює достатньо істотні додаткові впливи на подвійні зв'язки між атомами вуглецю у цих позиціях.

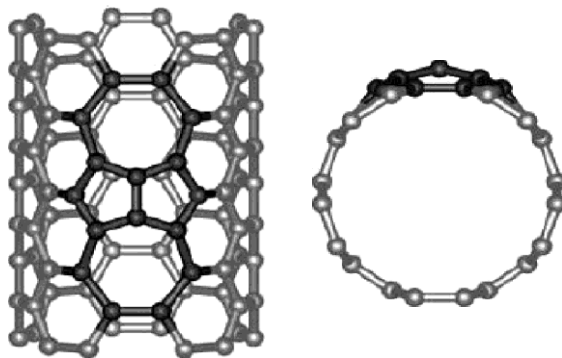


Рис. 10.30. 7-5-5-7 дефект на боковій стінці вуглецевої нанотрубки

Можливо, одними з найважливіших топологічних дефектів вуглецевих нанотрубок є дефекти типу 5-7, сформовані одинарною парою п'ятикутник-семикутник або їхньою сукупністю у гексагональній структурі між двома сегментами нанотрубки різної киральності. Оскільки киральність нанотрубки визначає її електронні властивості, такий дефект, як вважається, може забезпечити можливість створення на основі нанотрубок наноелектронних приладів. Ці структури на основі нанотрубок могли би функціонувати як нано-переходи метал-напівпровідник, метал-метал чи напівпровідник-напівпровідник молекулярних розмірів.

Коли п'ятикутник з'єднується з семикутником, це викликає топологічні зміни, які можна розглядати як простий локальний топологічний дефект. Така 5-7 пара буде створювати малу локальну поперечну деформацію нанотрубки. Вона може також генерувати малі зміни у киральності структури, залежно від орієнтації шестикутників графітової сітки стінки нанотрубки. На рис. 10.31 показано можливе з'єднання за допомогою простої 5-7 пари двох вуглецевих нанотрубок, що володіють різними електронними властивостями.

Нанотрубка (8, 0) – це напівпровідникова структура. Вона має заборонену зону з шириною близько 1,2 еВ. Нанотрубці (7, 1) притаманні практично металеві властивості, хоча, якщо точніше, поблизу рівня Фермі можливе виникнення вузької щілини, індукованої викривленням моноатомного графітового шару. Отже, об'єднання напівпровідникової і металевої нанотрубок, використовуючи 5-7 пару, інкорпоровану в гексагональну сітку, може бути запропоноване як основа нанодіодів чи молекулярних діодів для наноелектроніки.

Вуглецева нанотрубка може втрачати атоми, наприклад, внаслідок опромінення чи повторного випаровування під час росту. Як реагуватиме поверхня нанотрубки на такі втрати? Результатом цього процесу могла би бути або структура високої дефектності початкових розмірів, або цілком реконструйована атомна сітка стиснутого розміру. Експериментальні мікроскопічні спостереження за поведінкою ізольованих одностінних вуглецевих нанотрубок упродовж їхнього електронного опромінення вказують на істотне зменшення діаметра трубки від вихідної величини близько 1,36 нм до неймовірно малих розмірів – приблизно 0,4 нм, тобто найменших з діаметрів нанотрубок, які коли-небудь спостерігалися.

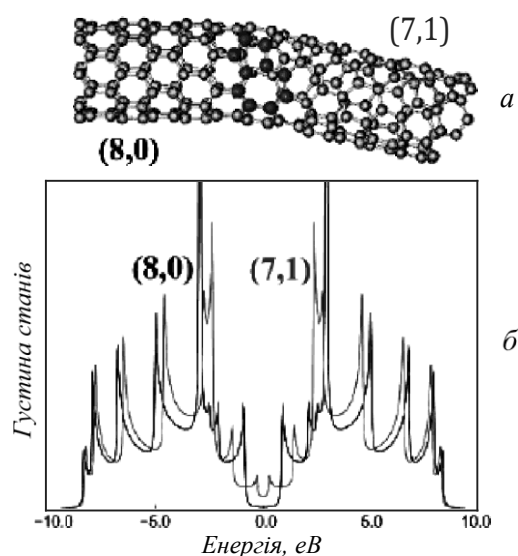


Рис. 10.31. а — атомна структура $(8, 0) \rightarrow (7, 1)$ міжмолекулярного вуглецевого переходу. Темними кульками позначено атоми, що формують пару п'ятикутник-семикутник; б — електронна густина станів нанотрубок $(8, 0)$ і $(7, 1)$. (Згідно з Chico L., Crespi V.H., Benedict L.X. et al. Phys. Rev. Lett., 96 (1996) 971)

В умовах постійного опромінення нанотрубки повільно і постійно втрачають атоми вуглецю. Втрата атомів створює вакансії. Вакансії можуть об'єднуватися у великі діри і тоді внаслідок наявності великої кількості зв'язків, які асоціюються з такими дефектами, система ставала би енергетично нестабільною. Тому відбувається заповнення цих дірок перегрупуванням атомів поверхні нанотрубки. У результаті формується циліндр меншого діаметра з моноатомною поверхнею високого ступеня дефектності. Для того, щоб зрозуміти природу реконструкції поверхні в одностінних вуглецевих нанотрубках у процесі вилучення з поверхні атомів, були виконано модельні розрахунки молекулярної динаміки. Результати моделювання показано на рис. 10.32.

Моделювання показало, що перебудова поверхні і зменшення розмірів досконалої $(10, 10)$ вуглецевої нанотрубки відбувається переважно через насичення обірваних зв'язків, формування у такий спосіб кілець з відмінною від шести кількістю сторін і спарювання у ґратці нанотрубки дефектів типу 5-7. Симулювання виявило, що більшість із дірок, сформованих створенням вакансій у ґратці, заповнюються зміною координатного оточення атомів вуглецю від двох до трьох сусідів з формуванням сильно дефектної сітки.

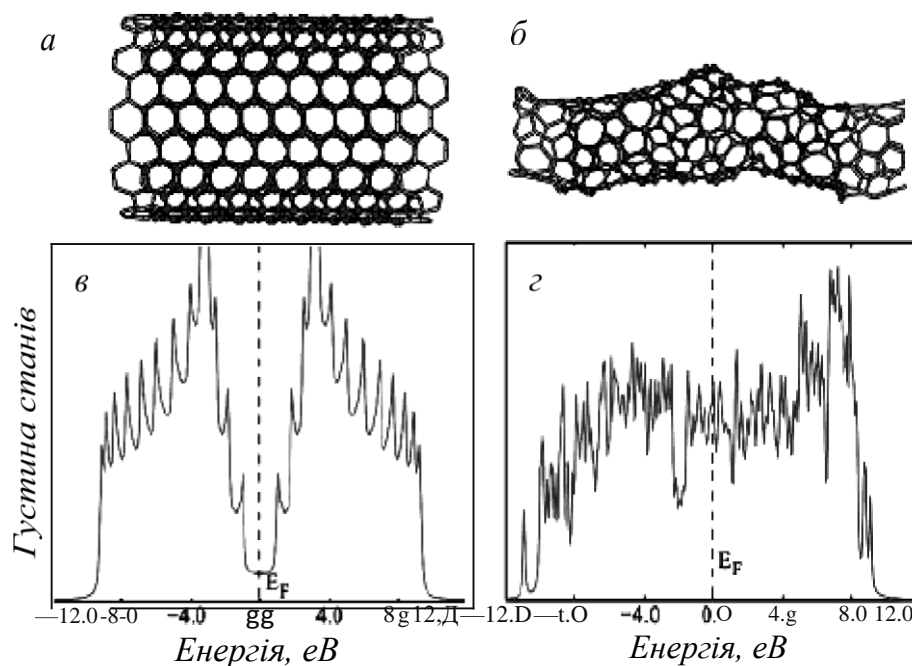


Рис. 10.32. Поверхня одностінно“ї”вуглецево“ї”нанотрубки (10, 10) і густина станів до (а і в) та після (б і г) того, як з неї“у випадковий спосіб по довжині трубки було вилучено 200 атомів вуглецю. (Згідно з Ајаан Р.М., Ravicurnar V., Charlier J.-C. Phys. Rev. Lett., 81 (1998) 1437)

На різних стадіях перебудови поверхні спостерігалися різні негексагональні кільця, такі, як квадрати, п'ятикутники, семикутники, восьмикутники, дев'ятикутники і десятикутники. Однак кільця з великою кількістю сторін виявляються нестабільними і зникають за механізмом Stone-Wales, який веде до структури шестикутників з включеннями п'ятикутних і семикутних кілець. На рис. 10.32, б показана реконструйована поверхня нанотрубки (10, 10) після того, як з неї було видалено половину атомів. Найстабільнішою виявилася структура, поверхня якої містить п'ятнадцять пар дефектів типу 5-7. Як наслідок реконструкції дуже істотно зростає густина станів вільних електронів в околі енергії Фермі (рис. 10.32, в і г). Хоча очевидною залишається металева поведінка перебудованої нанотрубки, сингулярності ван Гофа, які виникають у досконалій нанотрубі (рис. 10.32, в), практично зникли для дефектної нанотрубки (рис. 10.32, г), що наводить на думку, що така сильна дефектність зменшує обмеження свободи руху для електронів у радіальному напрямку нанотрубки і вказує на зменшення ступеня одновимірної природи провідності одностінних дефектних вуглецевих нанотрубок.

Важливу роль семикутні кільця відіграють у формуванні молекулярних переходів вуглецевих нанотрубок різної геометрії. Переходи конфігурацій типу “X”, “У” і “Т”, сформовані у результаті ковалентного з’єднання перехрещених одностінних вуглецевих нанотрубок за допомогою зварювання електронним пучком за підвищених температур, як з’ясувалося, є стабільними після закінчення процесу опромінення. Наявність семикутників виявилася ключовою у топології таких молекулярних переходів, сформованих нанотрубками. Один із таких переходів на прикладі ідеального “X” – з’єднання armchair (5, 5)-нанотрубки, що перетинається з zigzag (11, 0)-нанотрубкою, показано на рис. 10.33. Для того, щоб створити гладку топологію переходу, в кожену область перетину повинно бути введено по шість семикутників.

Електронні властивості таких молекулярних переходів можуть бути проаналізовані на підставі розгляду характеру густини квантових станів вільних електронів. Її ілюструють дані, наведені на тому самому рис. 10.33. Нанотрубка (5, 5) як представник класу armchair-структур має металеві властивості, а zigzag-нанотрубка (11, 0) є напівпровідником. Густина станів у тих областях, де нанотрубки перетинають одна одну, виявляється підвищеною на рівні Фермі, що вказує на сильну металеву поведінку.

Наявність семикутників у перехідних областях зумовлює наявність локалізованих донорних станів у зоні провідності, показаних на рис. 10.33, б стрілками. Новий невеличкий пік густини станів у валентній зоні поблизу рівня Фермі, який також показаний стрілкою, можливо, спричинений сильним викривленням графітового шару в області переходу. Іншою характерною рисою області переходу є чітко виражене зменшення особливостей ван Гова, які наявні в електронному спектрі густини станів вихідних нанотрубок і які явно зникають в області переходу. Це чітко ілюструє зменшення одновимірного характеру цієї частини молекулярної структури нанотрубок, що перетинаються.

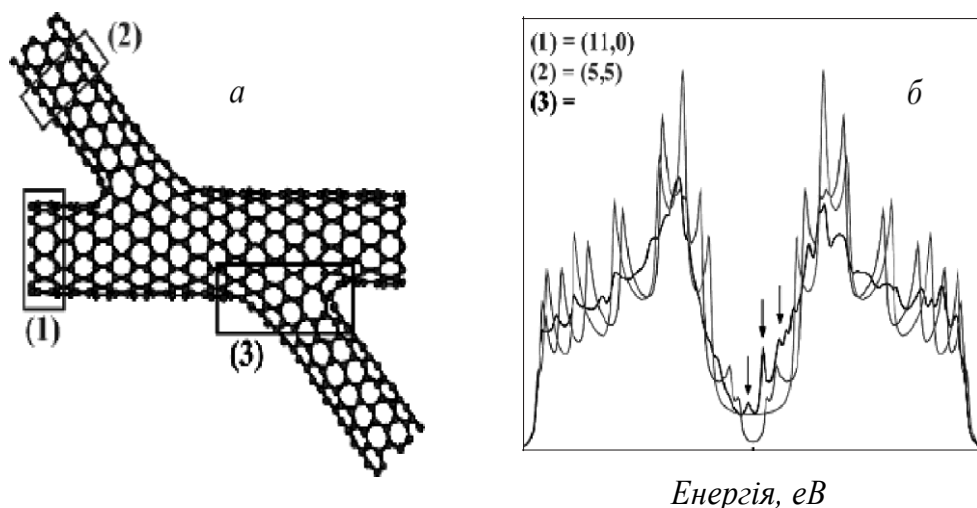


Рис. 10.33. Електронні властивості ідеального Х - переходу (а), створеного перетином між (5, 5) і (11, 0) вуглецевими нанотрубками. б—одновимірна густина електронних станів напівпровідникової (11, 0) (червона крива), металевої (5, 5) (синя крива) нанотрубок, а також молекулярного переходу, усереднена по області перетину нанотрубок (чорна крива). Рівень Фермі відповідає нульовій енергії: Локалізовані стани, зумовлені наявністю дефектів, вказані стрілками. (Згідно із Menon M., Srivastava D. Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 4453)

Істотні зміни електронної структури вуглецевих нанотрубок викликає їхнє легування сторонніми домішками. Загалом модифікування властивостей систем субмікронних розмірів за допомогою легування пов'язане зі значними труднощами, оскільки введення сторонніх домішок викликає гігантські напруження всередині таких ультрамалих структур. У вуглецевих нанотрубках ситуація дещо краща, оскільки нанотрубки є поверхневими структурами. Найпридатнішими для використання як легувальні домішки у вуглецевих нанотрубках є найближчі до вуглецю хімічні елементи — бор і азот. Бор, у структурі якого на один електрон менше за вуглець, є ефективним акцептором. Азот, навпаки, є донором, оскільки його електронні оболонки містять сім електронів. Вплив бору та азоту на властивості вуглецевих нанотрубок був досліджений за допомогою тунельної сканувальної електронної мікроскопії, яка дає змогу досліджувати енергетичний розподіл локальної електронної густини станів. На рис. 10.34 результати таких досліджень показано на прикладі легованих бором і азотом вуглецевих нанотрубок (10, 10). З наведених даних видно, що як вихідна структура, так і леговані як бором, так й азотом вуглецеві

нанотрубки мали металевий характер. Введення легувальної домішки в обох випадках приводить до появи в локальній густині станів поблизу рівня Фермі сильно локалізованих акцепторних станів у разі домішки бору, і донорних станів у разі домішки азоту.

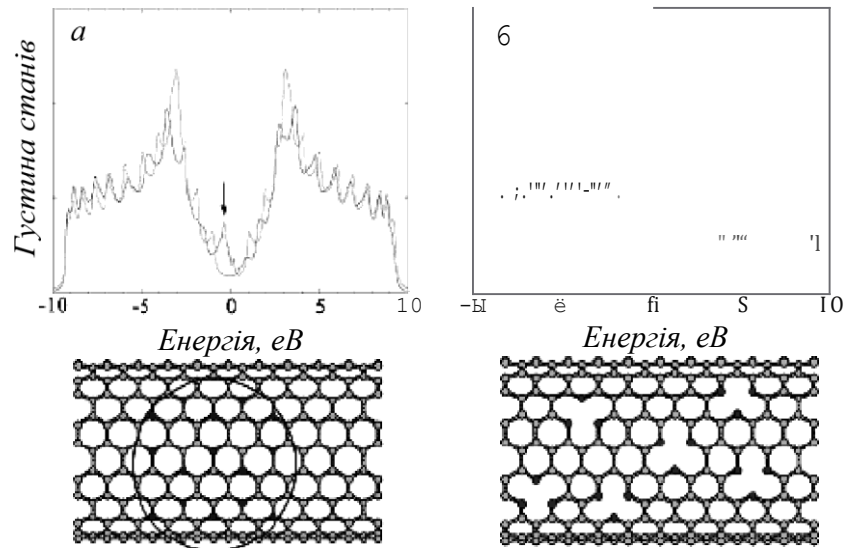


Рис. 10.34. Вуглецеві нанотрубки, леговані бором та азотом: а, б — порівняння одновимірної густини електронних станів легованої (чорна крива) і вихідної нанотрубки (10, 10): а — домішка бор; б — домішка азот. Рівень Фермі розміщується при нульовій енергії. Локалізовані акцепторні (а) і донорні (б) стани, вказані стрілками, спричинені наявністю атомів В і N відповідно; в, г — найпростіші моделі, які пояснюють експериментальні енергетичні залежності густини станів легованих (10, 10) нанотрубок: в — атом бору (червоні кульки) зв'язується з трьома атомами вуглецю (сині кульки); г — атом азоту (червоні кульки) зв'язується з двома атомами вуглецю (сині кульки). (Згідно з Carrol D.L., Redlich Ph., Blasè X. et all. Phys. Rev. Lett., 81(1998)2332; Czerw R., Terrones M., Charlier J.-S. et all. Nano Lett. 1(2001)457)

Розрахунки з перших принципів показують, що кількісні зміни густини станів нанотрубок, легованих бором, які фіксуються експериментами за допомогою тунельної мікроскопії, не можуть бути пояснені впливом простого домішкового центру типу домішки заміщення. Найпростіша модель, яка дає змогу задовільно пояснити ці зміни, — це модель утворення під час легування нанорозмірних доменів з острівців складу BCE, які розташовуються на поверхні нанотрубки так, як показано на рис. 10.34, в. З розрахунків випливає, що за характер металевій поведінки вуглецевих нанотрубок,

легованих азотом, і появу в них електронних донорних станів поблизу рівня Фермі відповідає дефект типу, показаного на рис. 10.34, б, коли атом N межує тільки з двома атомами C .

10.5. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Під час вивчення структури вуглецевих нанотрубок постає ціла низка питань, однозначні відповіді на які знайти нелегко. Основними із них можна назвати питання щодо діаметра нанотрубок, їхніх індексів киральності (як ми бачили, один і той самий діаметр може відповідати різним значенням цих індексів), процентного вмісту нанотрубок з різними структурними параметрами у конкретному зразку, впливу на характеристики нанотрубок зовнішніх чинників, зокрема такого важливого, як взаємодія між нанотрубками, що виникає в пучках і в'язках, в які вони формуються у процесах синтезу, тощо. Сьогодні структуру вуглецевих нанотрубок визначають методами, в основу яких покладено традиційні підходи, що використовуються для структурних досліджень об'єктів нанометрового діапазону. До них належать рентгенівська і нейтронна дифрактометрія, атомна силова мікроскопія, електронна мікроскопія – тунельна, сканувальна і на просвіт, а також спектроскопія комбінаційного розсіювання світла та оптична спектроскопія. Більшість із цих методів не можуть бути застосовані для дослідження індивідуальних нанотрубок. Вони можуть бути ефективними для дослідження великої сукупності нанотрубок, структурні параметри яких не сильно відрізняються між собою. В результаті вимірювань отримуються усереднені структурні характеристики нанотрубок без детальної інформації про властивості індивідуальних об'єктів.

Діаметри одностінних вуглецевих нанотрубок можна визначити з прямих вимірювань їхньої ширини, використовуючи контрастні електронно-мікроскопічні зображення, коли індивідуальні нанотрубки або їхні пучки розташовані у фокальній площині мікроскопа в експериментах на просвіт. Переважаючий діаметр нанотрубок у зразку можна також визначити за допомогою дифракції рентгенівських променів. Обидва методи є достатньо надійними й апробованими, та, попри це, необхідно зазначити, що дослідження

цими методами, виконані на одних і тих самих зразках, не завжди дають ідентичні результати і причина таких розбіжностей наразі остаточно не з'ясована.

Електронно-мікроскопічні дослідження дають змогу також оцінити киральність нанотрубок. Для цього застосовують методику сканувального тунельного мікроскопа. Дослідження здійснюються за низьких, приблизно 4 К, температур. Для забезпечення доброго електричного контакту, необхідного для застосування цієї методики, вуглецеві нанотрубки для досліджень наносять на підкладки, які володіють високою електричною провідністю, зазвичай із золота. Типове тунельно-скановане зображення індивідуальної нанотрубки, яке отримують з експерименту, показано на рис. 10.35, а.

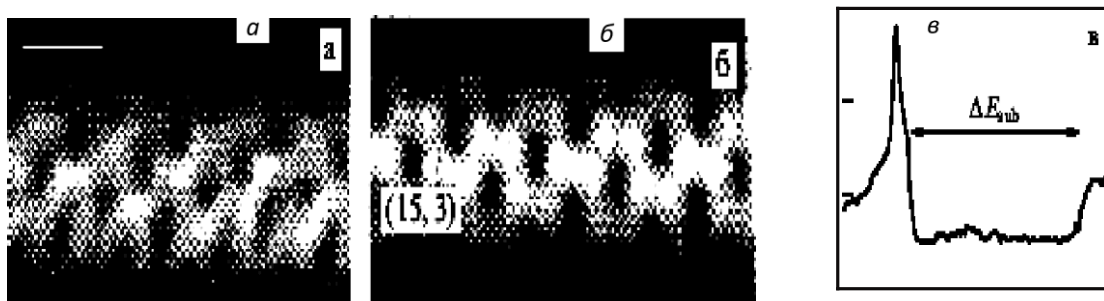


Рис. 10.35. Зображення одностінної "вуглецевої" нанотрубки, відтворене за показами тунельного сканувального мікроскопа (а) та розраховане для нанотрубки з (15,3) індексами киральності (б). в — відтворена на підставі вимірювань із застосуванням тунельного сканувального мікроскопа карта густини електронних станів, яка свідчить про металевий характер нанотрубки. (Згідно з Venema L.C. et al. Phys. Rev. B 61 (2000) 2991)

За будь-якого експериментального методу дослідження першочерговим є питання надійності його результатів. Кращі з отриманих дотепер за допомогою сканувальної тунельної мікроскопії результати дають змогу оцінити величину діаметра одностінних вуглецевих нанотрубок з мінімальною похибкою на рівні 0,1 нм, що становить близько 10 % від вимірюваної величини, і кут киральності з мінімальною похибкою на рівні 1°. Наведені значення похибок ілюструють сучасний рівень надійності визначення структурних параметрів вуглецевих нанотрубок за методикою сканувальної тунельної мікроскопії.

Як і для фулеренів, достатньо повну інформацію про структурні параметри нанотрубок можна отримати з досліджень комбінаційного

розсіювання світла. Приклади деяких із найактивніших у комбінаційному розсіюванні мод коливань одностінних вуглецевих нанотрубок як ілюстрацію показано на рис. 10.36. Перші три (а - б) варіанти можливих коливань атомів вуглецю, що формують нанотрубку, — це приклади так званих радіальних дихальних мод, які фактично є не чим іншим, як різними типами коливань діаметра нанотрубки відносно середнього значення. Три останні випадки (в - е) — це приклади тангенціальних коливань атомів вуглецю поверхнею трубки.

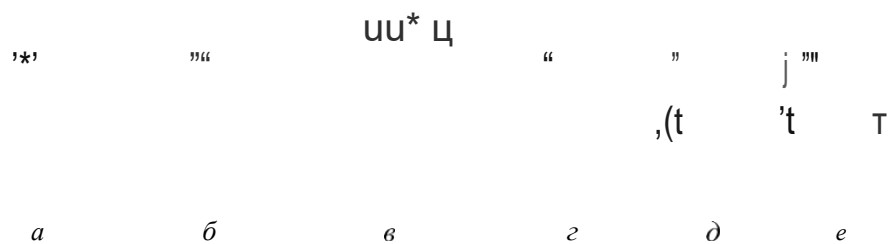


Рис. 10.36. Деякі активні у комбінаційному розсіюванні світла нормальні моди коливань одностінних вуглецевих нанотрубок. Червоні стрілочки показують напрям відповідних зміщень атомів вуглецю, які зображені синіми і голубими кружечками

Основними характеристиками активних мод коливань, за якими можна ідентифікувати вуглецеві нанотрубки, є їхня частота й інтенсивність у спектрах комбінаційного розсіювання світла. Ідентифікація здійснюється на підставі порівняння спектрального положення та інтенсивності ліній комбінаційного розсіювання, що отримуються експериментально, з передбаченнями теорії. Отже, вихідною базою, основою для такої ідентифікації є розрахункові спектри коливань одностінних вуглецевих нанотрубок.

Теоретичний розрахунок частот нормальних коливань одностінних вуглецевих нанотрубок вимагає передовсім достовірної інформації щодо силових констант між атомними C — C зв'язків. У першому наближенні, зазвичай, як силові константи використовують значення, які одержують на підставі оброблення експериментальних фонових дисперсійних залежностей для квазідвовимірних плоских графітових шарів. Звичайно, такий підхід не враховує змін силових характеристик, які спричиняються згортанням плоского шару атомів вуглецю у трубку, але він є цілком задовільним для нанотрубок, діаметри яких не є екстремально малими. Як приклад у табл. 10.1 наведено теоретичні значення активних у комбінаційному розсіюванні частот нормальних коливань, розрахованих для

нанотрубок (л, л) armchair конфігурації зі значенням л від 8 до 11 з використанням одних і тих самих значень силових констант.

Таблиця 10.1

Теоретично розраховані у першому наближенні частоти активних у комбінаційному розсіюванні світла коливних мод для (л, л) armchair-нанотрубок (см⁻¹). Симетрія мод встановлена модельними розрахунками

Мода симетрії	(8, 8)	(9, 9)	(10, 10)	(11, 11)
<i>E</i> 2 _g	34	27	22	18
<i>E</i> fig	146	130	117	106
<i>A</i> 1 _g	206	183	165	150
<i>E</i> 2 _g	333		368	
<i>E</i> 2 _g	458	408	371	335
<i>E</i> fig		420		431
<i>A</i> \$ _g	671		670	
<i>E</i> 1 _g		690		683
<i>E</i> 2 _g		732		746
<i>E</i> 2 _g	742		722	
<i>E</i> \$ _g	762		766	
<i>E</i> 2 _g	866	866	866	866
<i>E</i> 2 _g	1106		1152	
<i>E</i> \$ _g		1216		1229
<i>A</i> \$ _g	1247		1252	
<i>A</i> \$ _g		1369		1369
<i>E</i> fig	1377		1374	
<i>E</i> 1 _g		1513		1510
<i>E</i> 2 _g			1543	
<i>E</i> 2 _g	1547		1531	
<i>A</i> 1 _g	1583	1584	1585	1586
<i>E</i> \$ _g	1581	1582	1584	1585
<i>E</i> 2 _g	1589	1589	1590	1590

Згідно з Rao A.M., Richter E., Bandow S. et al, Science 275 (1997) 187

Теоретичні інтенсивності комбінаційно-активних коливних мод одностінних вуглецевих нанотрубок у найпростішому випадку оцінюють з урахуванням поляризаційних властивостей вуглецевих матеріалів з sp^2 -гібридизацією хімічних зв'язків. Теоретичний розрахунок показує, що для нанотрубок різного діаметра інтенсивність спектральних ліній комбінаційного розсіювання є різною.

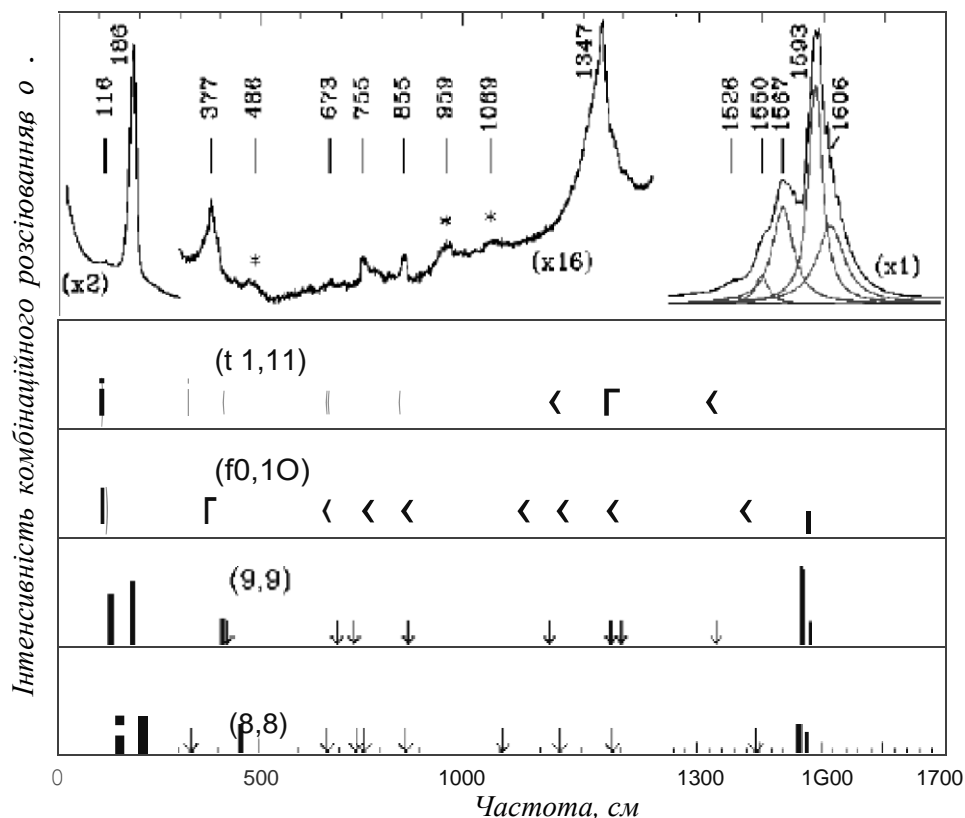


Рис. 10.37. Зверху — спектри комбінаційного розсіювання одностінних вуглецевих нанотрубок при збудженні лазером з довжиною хвилі 514,5 нм та інтенсивністю - 2 Вт/см². Знаком * вказані особливості, що експериментально відносяться до комбінаційного розсіювання другого порядку. Чотири нижні діаграми — розраховані спектри для (n, n) armchair-нанотрубок з n від 8 до 11. Спрямовані вниз стрілки вказують позиції решти слабких, комбінаційно-активних мод. (Згідно з Rao A.M., Richter E., Bandow S. et al Science 275 (1997) 187)

Цей висновок підтверджується також експериментальними дослідженнями спектрів комбінаційного розсіювання, один з яких на прикладі спектра зразка, сформованого відфільтрованими, у випадковий спосіб, орієнтованими одностінними вуглецевими нанотрубками, для ілюстрації наведено на рис. 10.37. На цьому

самоmu рисунку результати експерименту порівнюються з розрахунковими даними для нанотрубок (n, n) armchair-конфігурації з тими самими значеннями n від 8 до 11, частоти для яких наведені в табл. 10.1. Як бачимо, у характерному для вуглецевих нанотрубок спектральному діапазоні комбінаційно-активних коливних мод 20–1700 cm^{-1} у спектрах комбінаційного розсіювання світла серед усієї сукупності ліній виділяють дві групи ліній, які мають порівняно високу інтенсивність. Одна група – це високоенергетичні лінії, що лежать в області частот 1550–1600 cm^{-1} . Друга група – лінії низькоенергетичні, які локалізовані у спектральній області близько 100 – 400 cm^{-1} .

Зазначені групи ліній високої інтенсивності мають різне походження.

Група високоенергетичних ліній відповідає тангенціальним коливанням атомів вуглецю поверхнею нанотрубки. Стосовно цієї групи ліній необхідно звернути увагу на дві важливі особливості. Перша з них полягає в тому, що у спектрах комбінаційного розсіювання світла лінії, які належать тангенціальним модам коливань атомів вуглецю, притаманні тільки одношаровим вуглецевим нанотрубкам і практично не спостерігаються у багатошарових нанотрубках. Очевидно, це є наслідком того, що взаємодія між атомами вуглецю, які належать різним шарам нанотрубки, гальмує їхнє зміщення у тангенціальних до поверхні нанотрубки напрямках і через це гасить такі коливання. Звідси випливає перший практично важливий висновок, який можна сформулювати так: наявність у спектрах комбінаційного розсіювання ліній, які відповідають тангенціальним модам, з високою вірогідністю може розглядатися як доказ того, що ми маємо справу з одношаровими нанотрубками.

Друга із зазначених особливостей полягає в тому, що у спектральній області, яка відповідає високоенергетичним лініям комбінаційного розсіювання, залежність частоти активних мод коливань від діаметра нанотрубки є дуже незначною. Такий результат є цілком природним, оскільки тангенціальні моди відповідають коливним зміщенням атомів вуглецю поверхнею трубки, а не вздовж її радіуса. Звідси випливає другий практично важливий висновок – вказуючи своєю наявністю на одношаровий характер вуглецевої нанотрубки, тангенціальні моди водночас дають мало інформації про її конкретну структуру.

Група інтенсивних низькоенергетичних ліній відповідає радіальним дихальним модам коливань вуглецевих нанотрубок. Зокрема, коливанням, що показані на рис. 10.36 ПОЗИЦІЯХ $a — 8$, відповідають перші три у порядку зростання величини частоти, наведені у табл. 10.1 для нанотрубок кожної киральності. Якщо зважити на те, що діаметр (\varnothing , \varnothing) нанотрубки збільшується зі зростанням індексу киральності l , то з даних табл. 10.1 чітко видно, що частоти низькоенергетичних коливань дихальних мод є дуже чутливими до діаметра нанотрубки — чим більший діаметр трубки, тим нижча частота радіальних коливань. Зважаючи на це, низькочастотні спектри комбінаційного розсіювання можуть бути використані для прямої оцінки діаметра одностінних вуглецевих нанотрубок.

Частота низькоенергетичних радіальних дихальних мод $\nu_{РДМ}$ у першому наближенні пов'язана з діаметром нанотрубки d оберненою залежністю, яку можна подати як

$$\nu_{РДМ} = C_1/d + C_2, \quad (10.27)$$

Узагальнення великої кількості експериментальних даних дало такі значення коефіцієнтів C_1 і C_2 для найінтенсивнішої лінії дихальних радіальних коливань, якщо діаметр нанотрубки вимірювати у нанометрах — $C_1 = 223,5 \text{ нм} \cdot \text{см}^{-1}$, $C_2 = 12,5 \text{ см}^{-1}$. Ефект викривлення у нанотрубках малого діаметра може спричинити істотні відхилення поведінки частоти радіальних дихальних мод від тієї, що задається співвідношенням (10.27). Встановлено, що вплив цього ефекту найяскравіше виражений для нанотрубок, близьких до zigzag структур.

Знання діаметра нанотрубки, однак, не дає ще повної й однозначної інформації про її киральність. Якщо подивитися, наприклад, на пари одностінних вуглецевих нанотрубок $(13, J) — (9, 8)$ і $(9, 1) — (6, 5)$, то в межах кожної з них діаметр обох нанотрубок є одним і тим самим (див. формулу (10.2)), як і однакові частоти коливань мод — $203,6$ і $307,6 \text{ см}^{-1}$ відповідно. Отже, надійно встановити індекси киральності нанотрубки на основі самих тільки вимірів частот радіальних дихальних мод і використання співвідношення (10.27) складно.

Для достовірного встановлення індексів киральності вуглецевих нанотрубок за спектрами їхнього комбінаційного розсіювання світла, крім визначення частот радіальних дихальних мод, залучають додатково дослідження профілів збудження. Для наведених як

приклад пар нанотрубок максимуми на їхніх профілях збудження відділені один від одного за довжиною хвилі збуджувального випромінювання на 40 нм для пари (13, 3) — (9, 8) нанотрубок і на 65 нм для пари (9, 1) — (6, 5). Це дає змогу досить надійно відрізнити у межах пари трубок з однаковими діаметрами одну нанотрубку від іншої.

Нагадаємо (див. п. 9.4), що профілем збудження деякої спектральної лінії комбінаційного розсіювання світла є залежність її інтенсивності / від частоти збуджувальної світлової хвилі — $l(\nu)$. Загалом на різних збуджувальних частотах ця інтенсивність може бути різною. Якщо налаштувати довжину хвилі збуджувального джерела на величину енергетичної щільності між сингулярностями ван Гофа густини станів одновимірних електронів нанотрубки, то можна досягти особливо сильного, резонансного підсилення сигналу комбінаційного розсіювання світла нанотрубкою.

Для щілин E_{11} і E_2 між сингулярностями ван Гофа C_1 — V_1 і C_2 — V_2 зони провідності і валентної зони напівпровідникових вуглецевих (л, m) нанотрубок узагальненнями експериментальних даних отримано такі прості співвідношення (Bachilo S.M., Strano M.S., Kittrell C. et al Science 298 (2002) 2361):

$$E_i / h = \left(\frac{107}{157.5 + 1066.9d} + \frac{\Pi_i \cos(\Phi)}{d^2} \right) (cm^{-1}), \quad (10.28)$$

де $A_1 = -710$, якщо індекс $k - n - m$ нанотрубок набуває значення $3J + 1$ ($J = 0, 1, 2, \dots$), і $A_1 = 369$ для нанотрубок з індексом $k - n - m = 3J + 2$ ($J = 0, 1, 2, \dots$).

$$E_{22} / h = \left(\frac{10^7}{345.6 + 575.7d} + \frac{\Pi_2 \cos(3\Phi)}{d^2} \right) (cm^{-1}), \quad (10.29)$$

де $A_2 = 1375$ і $A_2 = 1475$ для нанотрубок з $k = 3J + 1$ і $k = 3J + 2$ відповідно. Як зазначалося у п. 10.3, таким значенням індексу k відповідають напівпровідникові нанотрубки з середньою або широкою забороненою зоною. У співвідношеннях (10.28) і (10.29) h — стала Планка, Φ — кут киральності, d — діаметр нанотрубки, нормований на нанометр.

Співвідношення (10.28) і (10.29) задають частоти, у разі збудження в околі яких буде спостерігатися резонансне підсилення ліній комбінаційного розсіювання як функції діаметра нанотрубки і кута киральності, які в сукупності однозначно зв'язані з індексами киральності. Це означає, що на тій чи іншій частоті збудження

результуючий сигнал буде особливо ефективно підсилюватися тільки тими нанотрубками, для яких найкраще виконуються умови резонансу. Саме це дає змогу за допомогою спільного розгляду специфіки частот радіальних дихальних мод і максимумів профілів збудження з високою мірою достовірності встановити індекси (λ , m) киральності одностінних вуглецевих нанотрбок на підставі характерних рис індивідуальних спектрів комбінаційного розсіювання.

Типові профілі збудження одиничних вуглецевих нанотрбок показано на рис. 10.38. Як можна бачити, характер спектра комбінаційного розсіювання надзвичайно істотно залежить від довжини хвилі збудження. У різних діапазонах збудження для одного і того самого зразка домінують різні спектральні лінії комбінаційного розсіювання.

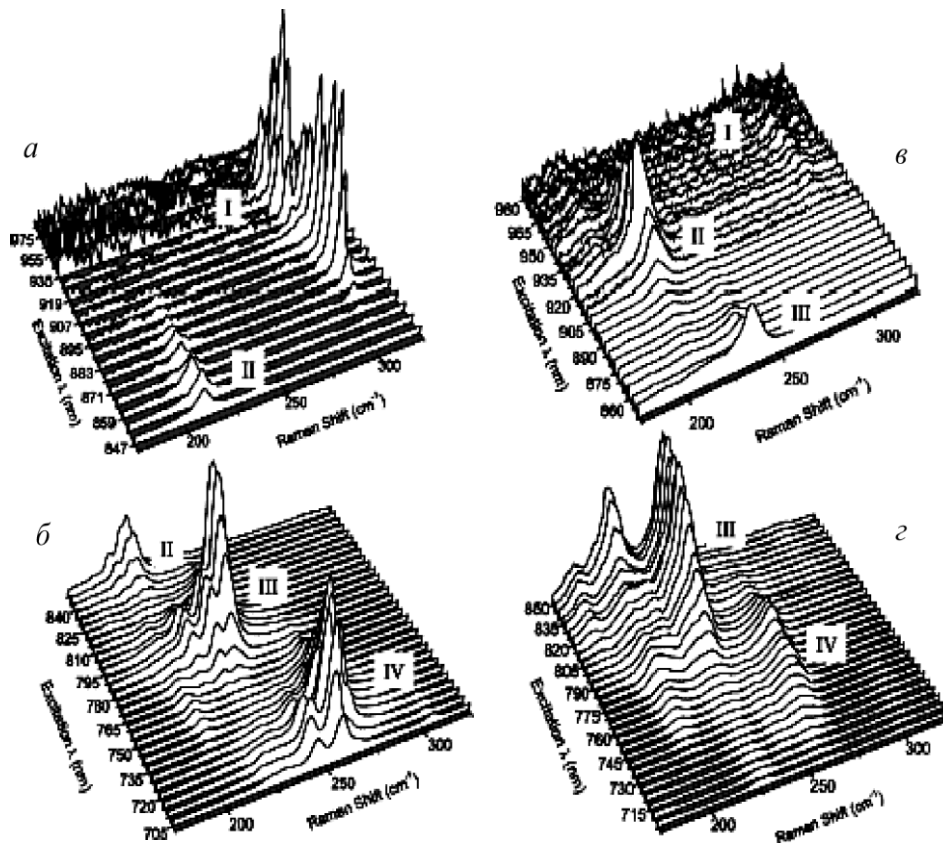


Рис. 10.38. Спектри комбінаційного розсіювання радіальних дихальних мод, індивідуалізованих у 1 % розчині сульфату натрію напівпровідникових одностінних вуглецевих нанотрбок (а, б) і твердих зразків пучків нанотрбок (в, г), збуджені у діапазоні довжин хвиль від 700 до 985 нм. (Згідно з O'Connel M.J. et al. Phys. Rev. B 69 (2004) 235415)

Крім того, характер спектра комбінаційного розсіювання залежить також від того, чи нанотрубка вільною чи перебуває у щільному контакті з подібними, як зазвичай у пучках, в які під час вирощування формуються нанотрубки. Остання особливо наочно видно з результатів, наведених для окремих значень довжини хвилі збудження на рис. 10.39.

Як зрозуміло з рис. 10.38 і 10.39, повна оцінка нанотрубок не може бути отримана зі спектра комбінаційного розсіювання, записаного для однієї довжини хвилі збудження. Більше того, складнощі для аналізу додають відмінності у спектрах індивідуалізованих нанотрубок і нанотрубок у пучках. Та попри це раманівська спектроскопія залишається одним з найважливіших методів характеристики вуглецевих нанотрубок.

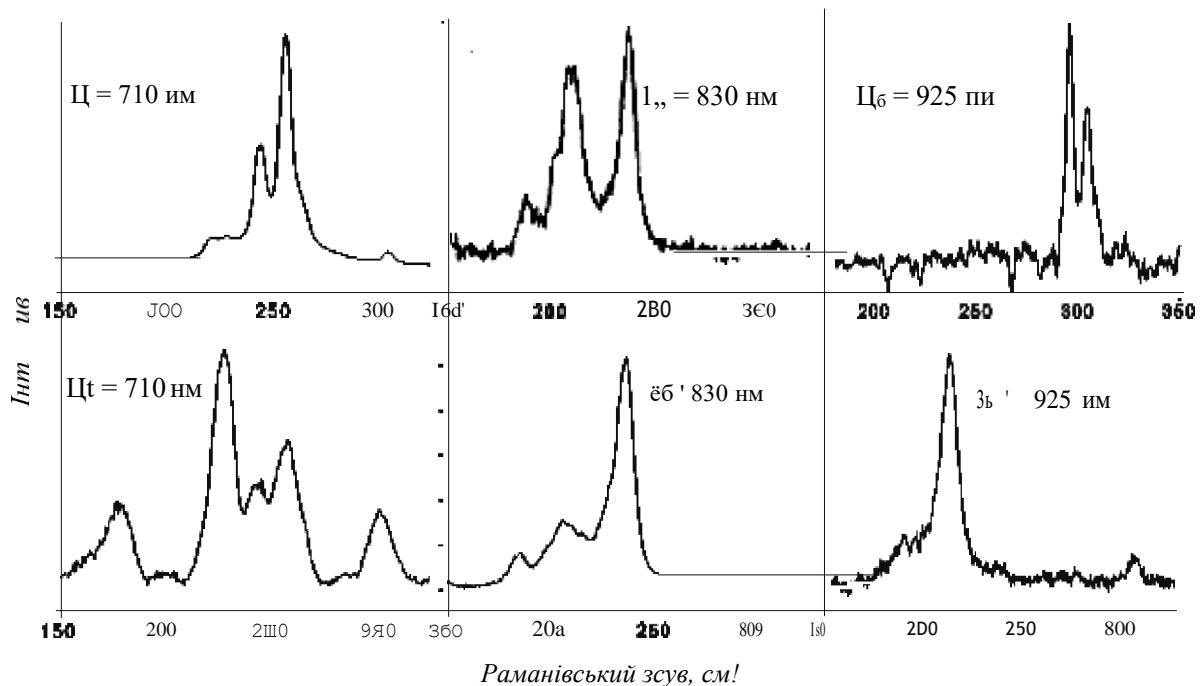


Рис. 10.39. Порівняння спектрів радіальних дихальних мод зразка індивідуалізованих вуглецевих нанотрубок (верхній ряд) і нанотрубок у пучках (нижній ряд) для різних умов збудження, вказаних на графіках. (Згідно з O'Connell M.J. et al. Phys. Rev. B 69 (2004) 235415)

Як специфічний приклад на користь раманівської спектроскопії для характеристики вуглецевих нанотрубок цікаво розглянути поведінку спектрів комбінаційного розсіювання при збудженні на довжині хвилі 785 нм. Саме ця довжина хвилі є найпоширенішою у

раманівській спектроскопії виготовлення і розділення нанотрубок. На рис. 10.40 наведено спектри радіальних дихальних мод одностінних вуглецевих нанотрубок у разі збудження випромінюванням зазначеної довжини хвилі зразків, які сформовані з індивідуалізованих вуглецевих нанотрубок та вуглецевих нанотрубок у пучку.

Як і за збудження на інших довжинах хвиль, спектри комбінаційного розсіювання індивідуалізованих нанотрубок та їхніх пучків, отримані збудженням на довжині хвилі 785 нм, є різними. У цьому конкретному випадку найбільш вартою уваги особливістю спектрів є наявність у зразку, що містить пучки нанотрубок, сильної лінії радіальних дихальних мод 266 см^{-1} , що відповідає нанотрубічній киральності (10, 2), і її відсутність у індивідуалізованому зразку. Цей так званий “пік розділення” може бути використаний на практиці як чутливий індикатор наявності пучків нанотрубок у зразку. Він відсутній у зразку з індивідуалізованих нанотрубок не тому, що там немає (10, 2) структур, а через те, що на хвилі 785 нм у вільному стані умови їхнього збудження набагато гірші, ніж у пучку. В пучку ж вони є кращими тому, що взаємодія між нанотрубками змінює їхню електронну структуру і для цієї конкретної киральності такі зміни ведуть до резонансного підсилення радіальної дихальної моди 266 см^{-1} .

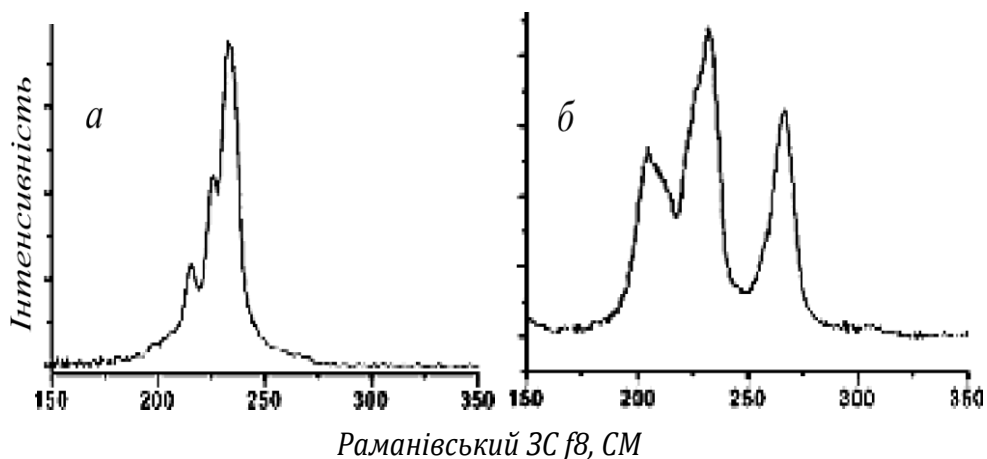


Рис. 10.40. Порівняння спектрів радіальних дихальних мод вуглецевих нанотрубок при збудженні випромінюванням 785 нм зразків: а — індивідуалізованих вуглецевих нанотрубок; б — вуглецевих нанотрубок у пучку. (Згідно з O’Connell M.J. et al. *Phys. Rev. B* 69 (2004) 235415)

Виникає природне запитання: чи означають яскраво виражені зміни характеру спектрів комбінаційного розсіювання, що спостерігаються під час експерименту з переходом від вільних

індивідуальних нанотрубок до їхніх зв'язаних станів у пучках, що внаслідок ефектів зв'язування змінюються частоти радіальних дихальних мод нанотрубок. Чи стосуються зміни тільки електронної структури нанотрубок? Це питання є все ще дискусійним. З порівняння піонерських результатів експериментальних досліджень пучків нанотрубок з розрахунковими даними для індивідуальних нанотрубок впливало, що зв'язування вуглецевих нанотрубок у пучки збільшує частоти їхніх радіальних дихальних мод на 8 – 10 %. Однак є і результати детальних порівнянь експериментальних спектрів комбінаційного розсіювання вільних і зв'язаних нанотрубок, які не виявили ніяких істотних змін частоти радіальних дихальних мод нанотрубок з переходом від одних до інших. Це дає підстави стверджувати, що зв'язування нанотрубок не вносить істотних змін у частоти їхніх радіальних дихальних мод. Є достатньо даних, які вказують, що і багато інших зовнішніх чинників, наприклад, розчинення нанотрубок, яке використовується для їхнього очищення і розділення, чи обволікання поверхнево-активними речовинами і полімерними системами, також не змінюють цих частот.

Інформацію про структурні параметри одношарових вуглецевих нанотрубок можна отримати також і з оптичних спектрів поглинання зразків.

Зв'язок між оптичним спектром поглинання і діаметром одношарової нанотрубки зумовлений взаємозалежністю між діаметром нанотрубки та енергетичним розподілом густини електронних станів, який формує вигляд спектра поглинання. Оскільки енергетична залежність густини станів $1D$ вуглецевих нанотрубок має, як ми бачили, пікоподібний осцилювальний характер, то подібних особливостей можна очікувати і в спектрах поглинання зразків, що містять такі нанотрубки. Експеримент підтверджує ці сподівання. Яскравий приклад – наведений на рис. 10.41 експериментальний спектр поглинання зразком, сформованим з очищених нанотрубок, синтезованих лазерним розпорошенням графіту у присутності каталізатора Ni/Co , подрібнених ультразвуковим обробленням у колоїдній суміші з метанолом у масовому співвідношенні 1:100 і напилених пульверизатором на кварцову пластинку, нагріту до температури 70 °C.

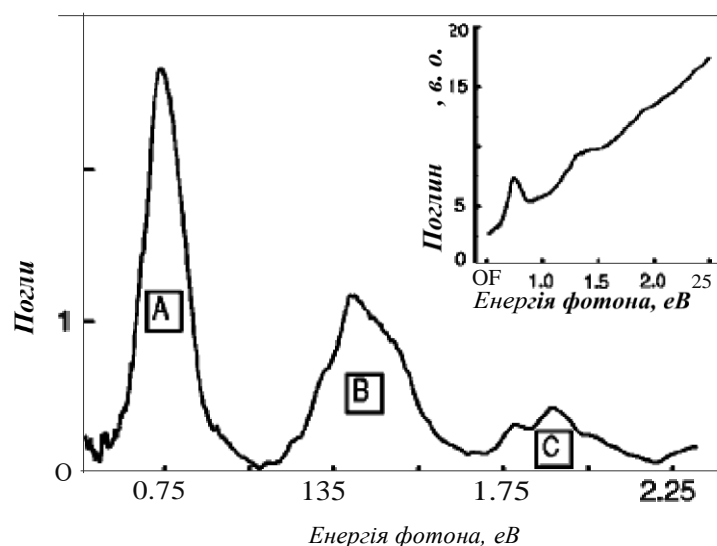


Рис. 10.41. Характерний спектр оптичного поглинання зразка з одностінних вуглецевих нанотрубок, нанесених на кварцову підкладку після видалення фону. На вставці показано вихідний спектр. (Згідно з Jost O., Gorbunov A.A., Pompe W. et al. *Appl. Phys. Letters* T5 (1999) 2217)

Характерними особливостями наведеного спектра оптичного поглинання отриманих у зазначений спосіб нанотрубок є осцилювальна поведінка коефіцієнта поглинання світла при зміні енергії фотона, що поглинається, і тонка структура спектра — наявність доволі близько розташованих один до одного слабо виражених екстремумів на кривій поглинання, яка наочніше продемонстрована на рис. 10.42.

Піки A і B належать до переходів між сингулярностями густини електронних станів нанотрубок з напівпровідниковими властивостями, а пік C відповідає аналогічному переходу для металевих трубок. Їхнє розташування на шкалі енергій визначається енергетичними зазорами між максимумами густини станів одновимірних електронів, енергії яких розміщені нижче і вище від рівня Фермі тих нанотрубок, вміст яких домінує у зразку. Нанотрубки більшого і меншого діаметрів, які поступаються за вмістом домінантній нанотрубці, спричиняють тонку структуру оптичних спектрів.

Як видно з рис. 10.42, позиції абсолютної більшості піків тонкої структури у межах роздільної здатності методики залишаються постійними для усіх досліджених умов синтезу.

Це дає змогу стверджувати, що:

- отриманий у застосований спосіб матеріал складається з нанотрубок із дискретним набором діаметрів і цей набір не залежить від технологічних параметрів синтезу нанотрубок;

- діаметри нанотрубок, що формуються за застосованих умов росту, групуються навколо доміантних значень, які можуть змінюватися зі зміною температури синтезу нанотрубок.

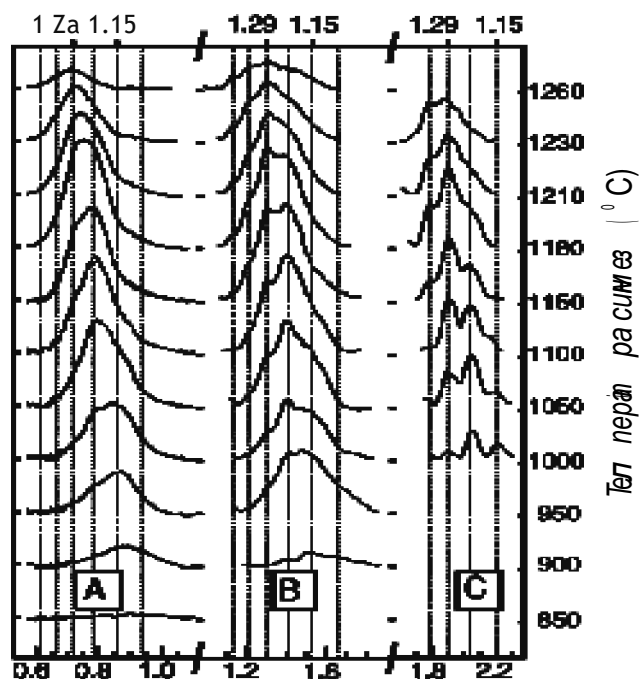


Рис. 10.42. Піки оптичного поглинання A, B (збільшений у 2,5 раза) і C (збільшений у 6 разів) як функція температури синтезу для складу каталізатора $Ni sCoO_x$, нанесені на шкалу енергій і діаметра нанотрубок. Штрихові лінії показують діаметри нанотрубок, які відрізняються на $\Delta d = 0,07 \text{ нм}$.

(Згідно з Jost O. et al. Appl. Phys. Letters 75 (1999) 2217)

З одержаних спектрів поглинання видно також, що спектральні позиції субпіків поглинання на шкалі енергій розташовані у такий спосіб, який засвідчує еквідистантність bd діаметрів нанотрубок, переходами між відповідними сингулярностями ван Гофа яких зумовлені ці піки. Еквідистантність bd має одне і те саме значення у межах усіх трьох піків поглинання і є близькою до $bd \approx 0,07 \text{ нм}$.

Неважко показати, що таке значення еквідистантності, яке виявив експеримент, може бути отримано у нанотрубок, близьких до armchair-конфігурації, тобто (l, l) нанотрубок. Справді, згідно з формулою (16.2) різниця діаметрів двох близьких за індексами киральності armchair-нанотрубок, наприклад, $(l, n+1)$ і (l, l) , становить

$$\Delta d = \frac{\sqrt{3}d_o}{\pi} (\sqrt{3n^2 + 3n + 1} - \sqrt{3}n) \cong \frac{3d_o n}{\pi} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{n}} - 1 \right). \quad (10.30)$$

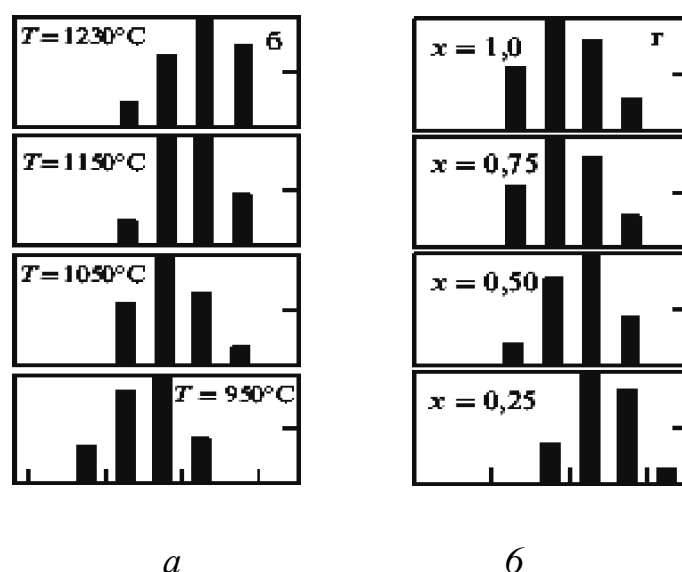


Рис. 10.43. Розподіли нанотрубок за діаметрами залежно від температури росту T (а) і складу x каталізатора Ni, Co I-» (б), отримані обробленням оптичних спектрів поглинання зразків, що містили одностінні вуглецеві нанотрубки. (Згідно з Jost O. et all. Appl. Phys. Letters 75 (1999) 2217)

У співвідношенні (10.30) враховано, що для реальних нанотрубок $3n \gg 1$. Якщо $(1 + 1/n)^{1/2}$ розкласти у ряд за малим параметром $1/n$ і обмежитися першим членом розкладу, то для bd отримаємо

$$\Delta d = \frac{3d_o}{2} \quad (10.31)$$

Як бачимо, у першому наближенні величина bd нанотрубок, близьких до armchair-конфігурації, виявляється незалежною від l і з урахуванням того, що $d_j \approx 0,142$ нм, приблизно дорівнює $0,07$ нм. Це безпосередньо вказує на переважання у зразках нанотрубок armchair-конфігурації.

Оброблення оптичних спектрів дає змогу визначити, який діаметр нанотрубок домінує у зразку, а також який характер розподілу нанотрубок за діаметрами. На рис. 10.43 наведено результати оброблення одержаних спектрів — розподіли нанотрубок за діаметрами за різних технологічних параметрів їхнього вирощування. Як бачимо, такий порівняно простий експеримент дає змогу виявити, що домінуючим діаметром нанотрубок, які

отримуються лазерним методом, можна технологічно керувати, змінюючи температурні умови розпорошення графіту і/або склад каталізатора, а розподіл нанотрубок за діаметрами порівняно вузький і за діаметрами вони відрізняються на величину приблизно в 0,07 ім.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення вуглецевої нанотрубки й охарактеризуйте основні типи вуглецевих нанотрубок з точки зору їхньої будови.
2. Дайте визначення індексів киральності і кута киральності вуглецевої нанотрубки. Отримайте співвідношення між цими характеристиками і довжиною кола основи вуглецевих нанотрубок.
3. Поясніть, що таке киральні і некиральні вуглецеві нанотрубки та яка між ними принципова відмінність.
4. Знайдіть співвідношення між індексами киральності вуглецевих нанотрубок у системах відліку 60- і 120-градусних ромбів, які відповідають постійному куту киральності нанотрубок.
5. Оцініть, за яких мінімальних індексів киральності вуглецева нанотрубка zigzag-конфігурації стає енергетично вигіднішою за структуру плоского графітового шару тих самих розмірів.
6. Поясніть природу і характер взаємозв'язку між структурними параметрами вуглецевих нанотрубок і відповідних їм фулеренів.
7. Побудуйте елементарні комірки киральних і некиральних вуглецевих нанотрубок.
8. Розрахуйте вектори елементарних трансляції киральних і некиральних вуглецевих нанотрубок.
9. Поясніть, як і чому можна вивести енергетичну структуру вуглецевих нанотрубок з енергетичної структури графітового шару, які основні проблеми виникають і як їх вирішують.
10. Поясніть, які принципові зміни і чому виникають в енергетичному спектрі електрона з переходом від моноатомного графітового шару до одношарової вуглецевої нанотрубки.
11. Поясніть фізичну природу залежності електронних властивостей вуглецевих нанотрубок від їхньої киральності і значення індексів киральності.
12. Запишіть співвідношення між індексами киральності вуглецевих нанотрубок, що дають змогу встановити, металевими чи напівпровідниковими властивостями будуть володіти нанотрубки.

13. Виконайте порівняльний аналіз енергетичної залежності густини дозволених квантових станів вільних носіїв заряду для двовимірного графітового шару і сформованих з нього напівметалевої і напівпровідникової одностінних вуглецевих нанотрубок.

14. Охарактеризуйте залежність ширини забороненої зони широкощілинних і вузькощілинних напівпровідникових вуглецевих нанотрубок від їхнього радіуса.

15. Охарактеризуйте основні типи структурних дефектів, які можуть виникати у вуглецевих нанотрубках, опишіть наслідки, до яких веде поява таких дефектів, та поясніть причини їхнього виникнення.

16. Поясніть, що таке топологічний дефект 5–7 вуглецевої нанотрубки, чому він займає особливе місце серед інших подібних дефектів, яку роль і чому може відігравати для створення на основі вуглецевих нанотрубок наноелектронних приладів.

17. Поясніть специфіку легування вуглецевих нанотрубок сторонніми домішками і проілюструйте її на прикладі легування нанотрубок найближчими за розмірами до атомів вуглецю домішками бору та азоту.

18. Порівняйте електропровідність вуглецевих нанотрубок і металів та сформулюйте корисні наслідки щодо можливостей практичного використання нанотрубок, які впливають з цього порівняння.

19. Поясніть фізичні причини високої електропровідності вуглецевих нанотрубок та наведіть експериментальні свідчення, які їх підтверджують.

20. Поясніть специфіку формування загальної електричної провідності багат шарової вуглецевої нанотрубки й опишіть умови, за виконання яких така нанотрубка буде добрим провідником.

21. Поясніть вплив вакансій на величину електропровідності вуглецевих нанотрубок та його залежність від радіуса нанотрубки.

22. Охарактеризуйте фізичні засади, використання яких може дати експериментальну інформацію про структуру вуглецевих нанотрубок.

23. Поясніть можливості і проблеми застосування методики комбінаційного розсіювання світла для визначення радіуса вуглецевих нанотрубок та їхніх індексів киральності.

РОЗДІЛ 11

ГРАФЕН

У шерензі вуглецевих структур, за дослідження яких їх автори були удостоєні Нобелівської премії, останнім на сьогодні стоїть графен. Він є першим переконливим взірцем істинно двовимірних кристалів на противагу численним квазідвовимірним кристалічним формуванням, відомим раніше.

Інтенсивне, системне вивчення графену розпочалося менше десяти років тому, відтоді, як у 2004 році був знайдений простий і ефективний метод виготовлення відносно великих ізольованих зразків графену, який отримав назву скотч-методу. На сьогодні щомісяця публікуються сотні наукових робіт, щороку проводяться десятки наукових конференцій, присвячених проблемам графену. Все це однозначно засвідчує, що включення графену в число вуглецевих структур, які розглядаються у навчальних виданнях, присвячених проблемам нанoeлектроніки, стоїть уже на порядку денному і є абсолютно необхідним.

З іншого боку, більшість проблем, що стосуються всіх важливих наукових аспектів графену — технології його отримання, модифікації і контрольованих цілеспрямованих змін властивостей, визначення параметрів і характеристик, перспектив практичного застосування тощо знаходяться на початковому етапі свого вирішення, а відповіді на переважну більшість питань ще далекі від однозначності. Щоб уникнути можливих неточностей, неоправданих узагальнень і оцінок, які нерідко супроводжують вирішення різних наукових проблем на початковому етапі, переважна більшість матеріалів даного розділу подана на основі наукових поглядів і уявлень дослідників, авторитет яких у графеновій тематиці визнаний науковим товариством і підтверджений присудженням їм Нобелівської премії з фізики 2010 року — Андрія Геїма і Костянтина Новосьолова, їх оригінальних наукових праць і Нобелівських лекцій.

11.1. СТРУКТУРА І СТАБІЛЬНІСТЬ ГРАФЕНУ

Графен — це кристалічна одношарова двовимірна вуглецева структура, атоми якої формують плоску гексагональну ґратку, притаманну моноатомному шару графіту. Схематично така структура показана на рис. 11.1.

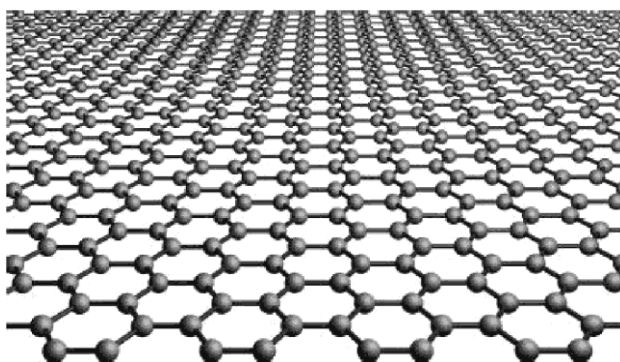


Рис. 11.1. Кристалічна структура графену

Перш, ніж розглядати дуже цікаві і нетривіальні властивості графену, звернемося до проблеми його стабільності. Згадаємо, що відповідно до висновків термодинамічного аналізу, про які говорилося вище у параграфі 5.2, двовимірні структури підвладні руйнівальному впливу теплових флуктуацій, величина яких безмежно, хоча і повільно (логарифмічно) зростає при зростанні розмірів $2D$ системи, внаслідок чого двовимірні періодичні структури існувати не можуть. На перший погляд здається, що цей термодинамічний висновок заперечує саму можливість існування графену. Але згадаємо також, що за будь-якої скінченної температури теплові флуктуації безмежно зростають тільки для нескінченно великих $2D$ кристалів ($k \rightarrow +0$). Для кристалів же обмежених розмірів ці флуктуації можуть бути достатньо малими, щонайменше за низьких температур. Таким чином, заперечуючи можливість існування нескінченних періодичних $2D$ структур, термодинаміка в принципі не заперечує можливості існування таких структур, невеликих за розмірами.

На майбутнє важливо також пам'ятати таке. Висновок про нестійкість двовимірних кристалічних формувань отриманий за припущення абсолютно плоскої структури $2D$ кристалу. Звідси є підстави думати, що якщо ця умова не виконується строго, то і

заборона на існування стабільних двовимірних кристалів може зніматися.

Та попри те, як би там не було, теплові флуктуації накладають фундаментальні обмеження на існування і синтез низькорозмірних кристалів. Ріст і синтез кристалічних формувань вимагають доволі значних температур. У той же час за високих температур тільки кристалики дуже обмежених розмірів можуть бути стабільними в плоскій формі. Оскільки такі кристали мають доволі низьку стійкість до згину, вони повинні би легко морщитися і згинатися, формуючи 3D структури.

Можливий шлях обминути проблему нестабільності 2D кристалів полягає в їх синтезі як складових частин 3D структури з подальшим виділенням 2D складових цієї структури при низькій температурі. Флуктуації, які мали би сильно зростати за високих температур, гасяться у процесі такого синтезу завдяки взаємодії з 3D матрицею. Виділення ж 2D кристалів відбуваються при низьких температурах, за яких флуктуації суттєво придушені.

11.2. ОТРИМАННЯ ГРАФЕНУ

Найпростіша реалізація методу високотемпературного синтезу масивних кристалів і низькотемпературного виокремлення з них 2D шарів у застосуванні до графену полягає у використанні графітових стержнів і розшаруванні їх на індивідуальні площини моноатомної товщини. Як зазначалося вище в параграфі 9.3, графіт є шаруватим матеріалом, в якому атомні площини, що складаються з гексагонів, слабо зв'язані одна з іншою. Вирощування високоякісного графіту зазвичай вимагає температури порядку 3000 К, у той час як його розділення на шари може бути виконане при кімнатній температурі, тобто за температури, на порядок величини меншої ніж температура росту. Реально це подібно до процесу писання простим олівцем, коли слід на папері залишається в результаті відшарування графіту від грифеля. Принципова відмінність полягає хіба що в тому, що писання графітовим грифелем відбувається багат шаровими залишками графіту, а не його моношарами, які є невидимими для ока.

Принцип широкоживаної техніки формування шарів графену, яку зазвичай називають технікою мікромеханічного сколювання або

скотч-методом, ілюструє схема, показана на рис. 11.2. Спочатку за допомогою клейкої стрічки знімають верхній шар високоякісного графітового кристала. Потім ці відколоти стрічкою графітові шари щільно притискаються до придатної підкладки. Якщо адгезія нижнього шару графену до підкладки переважає таку між шарами графіту, графеновий шар може бути переміщений на поверхню підкладки, формуючи шляхом такої надзвичайно простої процедури графенові кристаліти дуже високої якості. В принципі, ця техніка працює з практично будь-якою поверхнею, яка має прийнятну адгезію до графену.

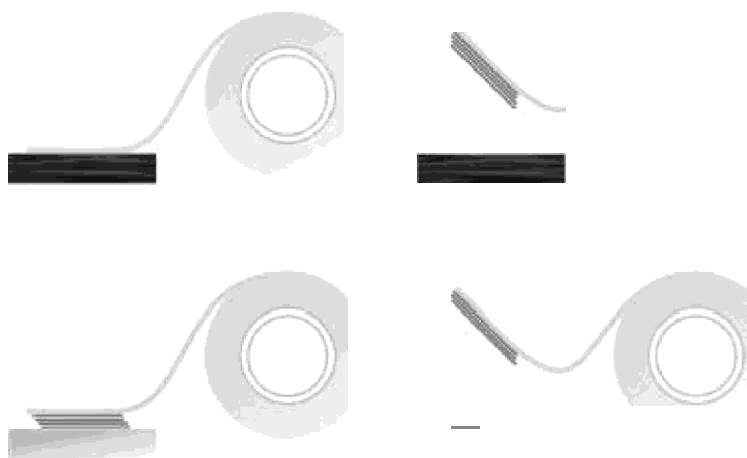


Рис. 11.2. Техніка мікромеханічного сколювання (скотч-метод) для виготовлення графену. Верхній ряд: Використання клейкої стрічки для сколювання кількох верхніх шарів графіту від масивного кристалу. Внизу ліворуч: стрічка зі знятим шаром графіту щільно притискається до придатної підкладки. Внизу праворуч: частина знятого стрічкою графіту залишаються на підкладці, решта відділяється разом зі стрічкою

Для контролю процесу формування графенових шарів на підкладці зазвичай використовують оптичну мікроскопію. Такий підхід базується на тому, що моноатомні шари графіту на деяких підкладках можуть створювати доволі високий, аж до 15 %, оптичний контраст для деяких довжин хвиль падаючого світла.

Інші методи приготування графену використовують аналогічні підходи, тобто високотемпературний ріст 3D кристалу з подальшим виділенням 2D складових при низьких температурах. Один з найпростіших способів розшарування графіту на окремі графенові шари базується на використанні поверхнево-активних органічних рідин, таких, наприклад, як *N*-поліметилпирролідон, *g*-бутиролактон,

N,/V-диметилцетамід тощо. Обробка графіту поверхнево-активними рідинами веде до проникнення атомів чи молекул різної природи у проміжки між його шарами. Віддаль між шарами збільшується, сили зв'язку між ними слабнуть, у результаті чого розшарування графіту шляхом механічного впливу полегшується.

Ще один підхід до вирішення проблеми розділення графітових шарів базується на використанні хімічних окислювачів, зокрема кисню чи галогенів. Під їх впливом відбувається окислення внутрішніх шарів графіту з тими ж наслідками, що й у попередньому методі — збільшення віддалі, послаблення зв'язку між шарами і полегшення процесу їх відокремлення один від іншого.

Графен може бути синтезований також методом хімічного осадження пари на придатну підкладку, яка, крім основи для осадження, відігравала би роль каталізатора. Таким каталізатором може бути, наприклад, нікель, мідь чи інші метали. Цим методом уже сьогодні вдасться синтезувати зразки моношарів графену поперечних розмірів порядку 1 см, що в десятки і сотні разів більше, ніж розміри аналогічних зразків, які отримуються методами, згаданими вище.

Як і інші поверхневі структури вуглецю, фулерени і нанотрубки, графен може бути отриманий за допомогою дугового розряду між графітовими стержнями в атмосфері інертного газу, а також шляхом термічного розкладу карбіду кремнію, в результаті якого графенова плівка епітаксійно наростає на поверхні кристалу SiC.

11.3. НЕЗВИЧАЙНІ ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФЕНУ

Перш ніж розглянути унікальні властивості графену, ще раз повернемося до питання 2D кристалу. Очевидно, що одинарна атомна площина є 2D кристалом, тоді як сотня-друга шарів повинна вже розглядатися як тонка плівка 3D матеріалу. Але скільки саме шарів потрібно взяти, щоб сформовану ними структуру необхідно було розглядати вже як тривимірну?

У випадку графену відповідь базується на характері зміни електронного спектру структури залежно від кількості графенових шарів у ній. Встановлено, що електронна структура сукупності графенових шарів швидко еволюціонує при збільшенні числа шарів,

наближаючись до такої для 3D графіту, коли число шарів прямує до десяти. При цьому графен і з добрим наближенням біграфен мають простий електронний спектр: вони є напівпровідниками з нульовою шириною забороненої зони (або що те саме — напівметалами з нульовим перекриттям зони провідності і валентної зони) з одним типом електронів і одним типом дірок. Для трьох і більше шарів графену електронний спектр є значно складнішим: в електронній структурі появляється декілька типів носіїв заряду, а зона провідності і валентна зона починають суттєво перекриватися. Відповідно до цих результатів прийнято вважати 2D кристалами моношар графену, а також його композиції з двох і декількох (від трьох до приблизно десяти) шарів. Але хоча такі структури є 2D кристалами, вони при цьому є 2D кристалами різних типів. Структури, товщі за десять моношарів графену, розглядають уже як тонкі плівки графіту.

ЕФЕКТ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ У ГРАФЕНІ

Висока якість графенового шару дозволяє реалізувати у ньому яскраво виражений електричний польовий ефект (рис. 11.3).

Суть ефекту полягає в тому, що, прикладаючи до графенового шару електричне поле і змінюючи напругу поля в діапазоні декілька десятків вольт та його полярність, можна змінювати тип провідності шару з електронного на дірковий і навпаки та неперервно змінювати концентрацію вільних носіїв заряду в мажах аж до 10^{13} см⁻².

При цьому рухливість носіїв може переважати величину $1,5 \cdot 10^4$ см²/В с за кімнатної температури. Крім того, рухливість, що спостерігається, слабо залежить від температури. Це означає, що навіть за високих температур вона обмежується розсіюванням на домішках, а отже може бути суттєво покращена, як очікується, можливо аж до $1 \cdot 10^5$ см²/В с. В графені рухливість залишається високою навіть за високих концентрації ($n > 10^{12}$ см⁻²) носіїв заряду як у електрично, так у хімічно легованих структурах, що може забезпечувати перехід до балістичної провідності субмікронного діапазону (на сьогодні до приблизно 0,3 мкм при 300 К). Таким чином, графен виявляється ефективним матеріалом для конструювання польових транзисторів.

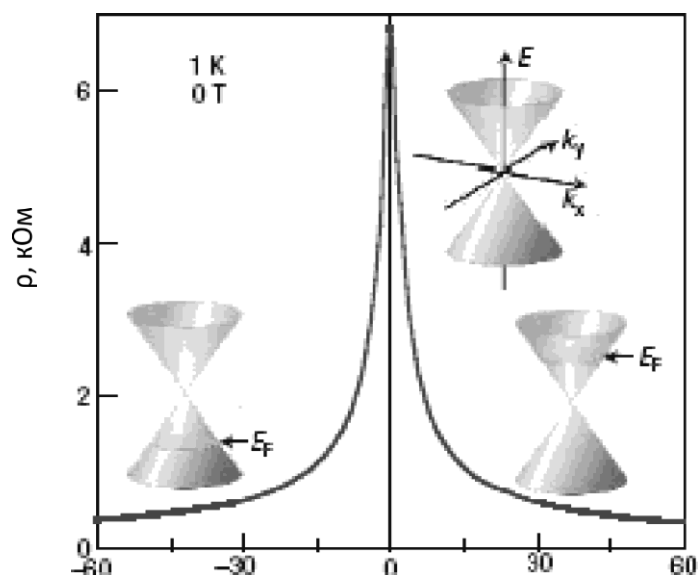


Рис. 11.3. Амбіполярийний електричний польовий ефект в моношарі графену.

На вставках показано конічний низькоенергетичний спектр $E(k)$, а також схематично зображено зміни положення рівня Фермі E_F при зміні напруги на затворі U_g . ПОЗИтивна (негативна) напруга U_g ІНД КуС вільні електрони (дірки) концентрації $n = 0$, де коефіцієнт $\beta = 7,2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}\text{В}^{-1}$ для польової структури, в якій як діелектрик використано шар SiO_2 товщиною 300 нм.

(Згідно з A.K. Geim and K.S. Novoselov, 2007 Nature Mater., 6, 183)

УНІКАЛЬНА ПРИРОДА НОСІЇВ ЗАРЯДУ В ГРАФЕНІ

Однією з важливих причин високого інтересу до графену є, зокрема, унікальна природа його вільних носіїв заряду, яка робить їх подібними до релятивістських частинок — неінерційних ферміонів Дірака.

Зазвичай у фізиці конденсованого стану електронні властивості матеріалів дуже добре описуються рівнянням Шредінгера

$$H \psi = E \psi. \quad (11.1)$$

Графен виявляється винятком із загального правила. Його вільні носії заряду імітують релятивістські частинки, властивості яких описуються не рівнянням Шредінгера, а релятивістським рівнянням Дірака. Для графену гамільтоніан типу Дірака записують як:

$$H = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \sigma \cdot k, \quad (11.2)$$

де σ – це $2D$ матриця Паулі, а v_f – не залежна від хвильового числа k швидкість квазічастинки на рівні Фермі, що відіграє роль швидкості світла.

Насправді у русі електронів в околі атомів вуглецю, що формують графен, ніякого особливого релятивізму немає. Водночас їхня взаємодія з періодичним потенціалом графенової кристалічної ґратки типу бджолиних стільників породжує нові квазічастинки, поведінка яких за низьких енергій E точно описуються наведеним рівнянням Дірака. Параметр ефективної швидкості світла в гамільтоніані (11.2) для цих квазічастинок у графені виявляється приблизно у 300 разів меншим за швидкість світла у вакуумі і становить величину порядку $v_f \approx 10^6$ м/с.

Рівняння Дірака для заряджених квазічастинок у графені є прямим наслідком кристалічної симетрії останнього. Кристалічна ґратка типу бджолиних стільників, як зазначалося в п. 5.1, формується двома еквівалентними підґратками A і B . Зони енергії, що асоціюються з цими підґратками, пересікаються при нульовому значенні енергії на краю зони Бріллюена. Як результат, в доволі широкому інтервалі енергій $|E| < 1$ еВ для електронів і дірок формується енергетичний спектр з лінійним законом дисперсії $E \propto \hbar v_f k$, схематично показаний на вставках рис. 11.3.

Проте лінійний спектр є не єдиною важливою рисою зонної структури графену. Ще одна важлива особливість, яка веде до рівняння Дірака, випливає з того, що електронні стани поблизу точки $E = 0$, де зони перетинаються, формуються зі станів, що належать різним підґраткам. Відтак необхідно взяти до уваги відносний вклад цих підґраток у формування нових квазічастинок. Це роблять, використовуючи спінори – двокомпонентні хвильові функції, вказуючи за допомогою індексів підґратки A і B . Дані індекси є подібними до спінових індексів (вниз і вверху) у квантовій електродинаміці, тому їх визначають як псевдоспіни. Відповідно, при формальному описі графенових квазічастинок за допомогою вище наведеного гамільтоніана типу Дірака σ стосується псевдоспіну, а не реального спіну електронів. Останній повинен бути описаний додатковими термами в гамільтоніані.

По аналогії з квантовою електродинамікою вводять також фізичний параметр киральність, який формально є проекцією σ на напрям руху k і вважається позитивним для електронів і негативним для дірок. По суті, киральність у графені відображає той факт, що k

стан електрона i — k стан дірки є внутрішньо зв'язані, тому що вони походять з одних і тих же вуглецевих підґраток. Поняття киральності і псевдоспіну є важливими, тому що багато електронних процесів у графені можна зрозуміти завдяки збереженню цих величин.

На завершення цього параграфу хотілось би звернути увагу на те, що історія має здатність повторюватися. Розглядаючи вище квантовий ефект Холла, ми зазначали, що теоретично можливість того, що у $2D$ системі в сильних магнітних полях можуть існувати стани, в яких холлівська провідність не залежить від параметрів матеріалу, а визначається тільки світовими константами e і h , була відома задовго до відкриття квантового ефекту Холла. Але тільки після відкриття цього ефекту на неї звернули належну увагу. Так само теоретично уже давно було відомо, що електронні хвилі у ґратках типу бджолиних стільників описуються рівнянням, подібним до релятивістського рівняння Дірака. Але і цей теоретичний результат до відкриття графену не привертав до себе особливої уваги. З експериментальним відкриттям графену ситуація різко змінилася, оскільки з'явилася можливість для тестування явищ квантової електродинаміки шляхом вивчення електронних властивостей графену.

ОСОБЛИВІ ПРОЯВИ КВАНТОВОГО ЕФЕКТУ ХОЛЛА У ГРАФЕНІ

У графені, як представнику систем з $2D$ вільними носіями заряду, в квантово сильному магнітному полі, перпендикулярному до площини атомного моношару, спостерігається квантовий ефект Холла (Рис. 11.4). Його прийнято розглядати як релятивістський аналог цілочислового квантового ефекту Холла. На експерименті він проявляється як неперервна послідовність еквідистантних сходинок холлівської провідності, яка стійко продовжується і при переході через точку Дірака — нейтральну точку, в якій тип вільних носіїв заряду змінюється від електронів до дірок.

Звертає на себе увагу незвичайна по відношенню до "стандартного" цілочислового КЕХ послідовність слідування холлівських сходинок одна за іншою. Якщо у випадку двовимірних електронів, які рухаються $2D$ каналами, сформованими у $3D$ структурах, ця послідовність має вигляд $\chi - (e^2/h) i$, де i — номер

рівня Ландау, то у графені вона описується співвідношенням $\chi_y' + 4(e^2/h) (/+ 1/2)$. Таким чином, у графені появляються дві невластиві стандартному цілочисловому КЕХ особливості. Одна з них — поява фактора “4”. Вона спричинена подвійним долинним виродженням (кристалографічно графен, як зазначалося, є суперпозицією двох підґраток) носіїв заряду і їх подвійним спіновим виродженням. Інша особливість — зміщення на $1/2$ множника, що задас порядковий номер рівня Ландау. В зв’язку з цим КЕХ у графені отримав назву “напівцілого”, що, з одного боку, відображає появу зазначеного зміщення $1/2$, а з іншого — відображає той факт, що це не є стандартний цілочисловий КЕХ.

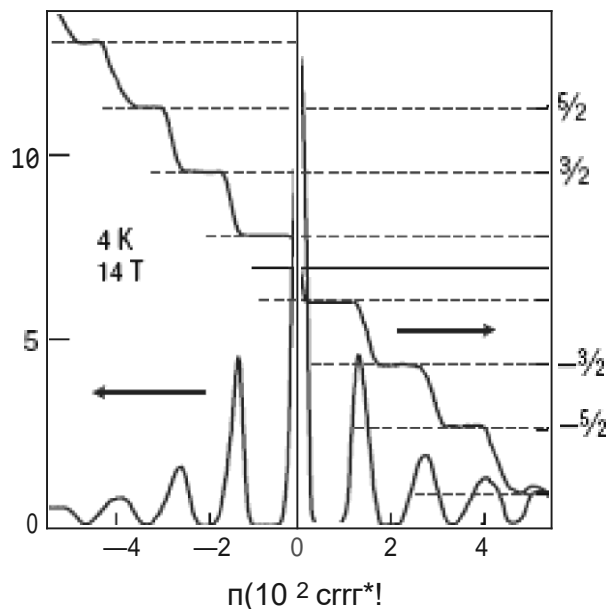


Рис. 11.4. Квантовий ефект Холла на двовимірному газі безінерційних ферміонів Дірака у графені (Згідно з А.К. Geim and K.S. Novoselov, 2007 Nature Mater., 6, 183)

Існує два альтернативних пояснення незвичайної послідовності холлівської провідності напівцілого КЕХ у графені.

Одне з пояснень базується на характері квантування у магнітному полі електронного спектру графену, який є подібним до спектру систем квантової електродинаміки. У цьому разі принциповими є залежність енергії квантових рівнів Ландау від їх порядкового номера E_n — $\propto \sqrt{n}$ типу кореневої параболи (і відносяться до електронів і дірок, відповідно) і той факт, що за нульової енергії існує квантовий рівень, спільний для електронів і дірок. Наприкладі

розподілу густини станів вільних електронів шкалою енергій у магнітному полі зазначені особливості квантування енергетичного спектру графену наочно ілюструє рис. 11.5.

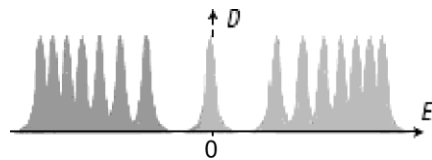


Рис. 11.5. Схематичний вигляд розподілу густини станів D на рівнях Ландау для неінерційних ферміонів Дірака в моношарі графену. Послідовність рівнів слідує співвідношенню $E, -$.

Альтернативне пояснення базується на використанні поняття так званої геометричної фази або фази Беррі. Фаза Беррі — це фаза, якої набуває деяка система при проходженні по колу, якщо вона зазнає циклічних адіабатичних збурень. У випадку напівцілого КЕХ таким адіабатичним параметром є зчеплення між псевдоспіном і орбітальним моментом. Поява фази Беррі приводить до зсуву на π фази квантових осциляцій, що в граничному випадку КЕХ дає зміщення у положенні кожного плато χ на шкалі провідності на $1/2$.

КЕХ спостерігається також і у біграфені (рис. 11.6), хоча плато холлівської провідності проявляються не так чітко, як у графені. Ситуація є подібною до такої у випадку аномального КЕХ.

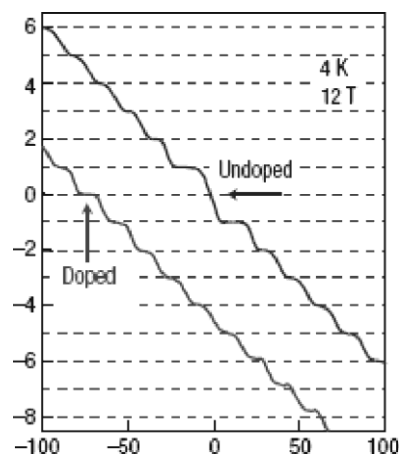


Рис. 11.6. Квантовий ефект Холла на 2D інерційних ферміонах Дірака у біграфені (Згідно з А.К. Geim and K.S. Novoselov, 2007 Nature Mater., 6, 183)

Як показали експерименти, у біграфені плато холлівської провідності слідує одне за іншим у послідовності $\chi_y' + 4(e^2/h) i$, що задається цілими значеннями числа i , але найперше з них при $i = 0$ відсутня (на рис. 11.6 очікуване положення плато з $i = 0$ позначає горизонтальна стрілка). Причина такої поведінки КЕХ криється у доволі дивній природі квазічастинок у біграфені, які описуються зовсім іншим, ніж для графену, гамільтоніаном

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \begin{vmatrix} 0 & (k_x - ik_y)^2 \\ (k_x + ik_y)^2 & 0 \end{vmatrix}. \quad (11.3)$$

Цей гамільтоніан комбінує недиагональну структуру, подібну до рівняння Дірака, з термом $3^2/2s$, характерним для рівняння Шредінгера. Результуюча квазічастинка, що описується цим гамільтоніаном, є киральною, подібною до неінерційного ферміона Дірака, але має скінчену масу $m \approx 0.05m_0$, тобто є інерційним ферміоном Дірака. Квантові рівні Ландау для таких інерційних ферміонів Дірака задаються співвідношенням $E_n = \pm \hbar \omega_c (n + 1/2)$, де ω_c — циклотронна частота. Відповідно до нього квантові рівні з $n = 0$ і 1 вироджуються в один з енергією $E = 0$. Це додаткове виродження веде до зникнення плато КЕХ при $E = 0$ і подвоєння густини станів інерційних ферміонів Дірака за цієї енергії (рис. 11.7).

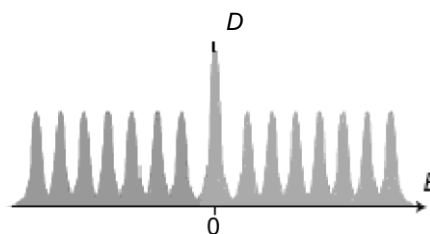


Рис. 11.7. Схематичний вигляд розподілу густини станів D на рівнях Ландау для інерційних ферміонів Дірака у біграфені.
Послідовність рівнів слідує співвідношенню $E_n = \pm \hbar \omega_c (n + 1/2)$

Так само, як напівцілий КЕХ у графені, КЕХ у біграфені може бути пояснений, виходячи з концепції псевдоспіна інерційних ферміонів Дірака та їх обертального моменту, які й у цьому випадку ведуть до виникнення фази Беррі. Але по відношенню до системи неінерційних ферміонів Дірака зсув фази квантових осциляцій для системи інерційних ферміонів збільшується вдвічі — до 2π . Відтак значення кожного квантового числа n , що відповідає рівням Ландау в

біграфені, у режимі КЕХ зростає не на 1 , як у графені, а на 1 . Відповідно плато холлівської провідності при $E = 0$ зникає.

Плато КЕХ з $\nu = 0$ можна повернути, комбінуючи ефект електричного поля з легуванням біграфену (рис. 11.6). Така можливість випливає з наступних міркувань. Напруга зміщення, прикладена до біграфену, спричиняє не лише зміну концентрації носіїв заряду в ньому. Вона також викликає асиметрію стану графенових моноатомних шарів, що формують біграфен. Наведена асиметрія, в свою чергу, приводить до виникнення щілини в енергетичному спектрі біграфену. Індукована електричним полем щілина в спектрі енергій знімає додаткове виродження рівня Ландау з нульовою енергією. Зняття ж виродження повинно вести до появи плато χ_ν при $\nu = 0$. Щоб це відбулося і плато холлівської провідності стали неперервно слідувати один за іншим, необхідно, щоб щілина в енергетичному спектрі квазічастинок появилась раніше (за меншого зміщення на шарі біграфену), ніж холлівська провідність почне забезпечуватися квантовим рівнем Ландау з енергією $E = 0$. Цього можна досягти, легуючи біграфен, оскільки в легуваному біграфені точка Дірака відповідатиме не нульовому, а скінченному зміщенню на структурі. Це і підтверджують експериментальні дані, наведені на рис. 11.6.

На завершення варто зазначити, що біграфен є на сьогодні єдиним матеріалом, електронна структура якого суттєво змінюється під впливом електричного поля. Викликану електричним полем щілину bE в його енергетичному спектрі вдасться неперервно підстроювати в доволі широких межах — від 0 до приблизно 0,3 еВ, якщо як діелектрик використовуватимуть диоксид кремнію SiO_2 . Це межі зміни ширини забороненої зони, характерні для вузькощілинних напівпровідників.

ОСОБЛИВОСТІ ПРОВІДНОСТІ ГРАФЕНУ

Для будь-яких матеріалів їх провідність, крім всього іншого, визначаються концентрацією вільних носіїв заряду n . Коли остання прямує до нуля, провідність стає дуже малою. Така ситуація зазвичай може реалізуватися за низьких температур, коли вільні носії заряду виморожуються на центрах, що їх породжують. Тоді

спостерігається перехід типу метал — діелектрик. Графен і в цьому відношенні стоїть особняком.

Як ми зазначали вище, розглядаючи електричний польовий ефект, опір графену в нейтральній точці, яка для чистих графітових моношарів відповідає нульовому електричному зміщенню на шарі $g(0)$, різко зростає. Це спричинено, перш за все, різким зменшенням концентрації вільних носіїв заряду при наближенні до нейтральної точки (див. вставки на рис. 11.3). Але експерименти показують, що провідність графену в нейтральній точці не зникає. Навіть у граничному випадку $\mu \rightarrow 0$ графен не проявляє переходу в діелектричний стан, а його провідність прямує до мінімального значення, що визначається величиною кванту провідності e^2/h . Це засвідчують експериментальні результати, наведені на рис. 11.8, де представлено найнижчі значення провідності \min виміряні поблизу нейтральної точки для майже 50 моношарових графенових структур з різною рухливістю носіїв заряду. Переконливо видно, що значення \min групуються навколо величини $4e^2/h$, відзначеної штриховою лінією.

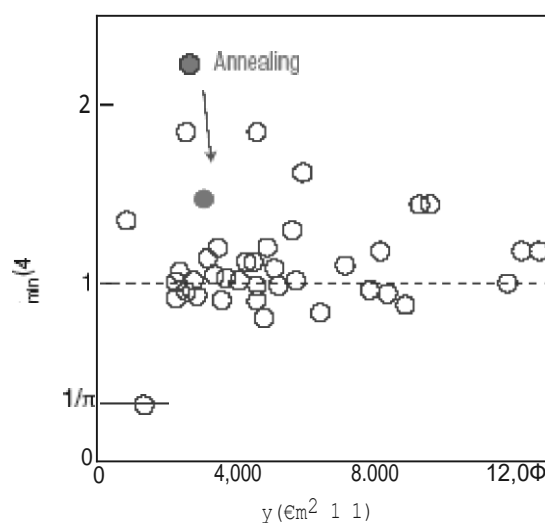


Рис. 11.8. Мінімальна провідність графену як функція рухливості носіїв заряду, отримана в нейтральній точці на різних графенових структурах (Згідно з А.К. Geim and К.С. Novoselov, 2007 Nature Mater., 6, 183)

Напевно можна констатувати, що на сьогодні поки що немає остаточної відповіді на питання, чому виникає фіксоване значення мінімальної провідності графену та якою воно повинно бути. Теорія передбачає існування мінімального кванту провідності для

ферміонів Дірака. Зокрема, вважається, що цьому сприяє лінійний енергетичний спектр $2D$ ферміонів, за якого при $E \rightarrow 0$ їх густина станів теж прямує до нуля. Однак мінімальну провідність порядку e^2/h демонструє не тільки графен, а і біграфен, якому лінійний енергетичний спектр не притаманний. Зате носіям заряду в обох цих структурах притаманна киральність, що може вказувати на важливу її роль, ніж роль лінійного енергетичного спектру. З іншого боку, більшість теорій передбачає для мінімальної провідності значення $\sigma_{\min} = 4e^2/h$, яке в $1/4$ разів менше за значення, що спостерігається експериментально. На сьогодні не ясно, чим зумовлено таке розходження. Чи воно є наслідком теоретичних наближень щодо розсіювання електронів у графені, чи спричинено проблемами врахування всіх параметрів, які можуть вплинути на значення провідності, що визначається експериментально, таких наприклад, як відношення між довжиною і шириною зразків чи їх макроскопічна неомогенність.

ОПТИКА ГРАФЕНУ

С декілька явищ у фізиці конденсованого стану, які визначаються виключно фундаментальними сталими і не залежать від параметрів матеріалу. Прикладами є квантовий ефект Холла і зміни опору двовимірного балістичного контакту за зміни його ширини, які розглядалися вище і які зв'язані з квантом опору h/e^2 . У фізиці надпровідності важливу роль відіграв квант магнітного потоку $h/2e$. Як виявилось, коло цих явищ доповнюють оптичні властивості графену, а саме його коефіцієнт непрозорості, який визначається виключно сталою тонкої структури $\alpha = e^2/hc$. Розглядаючи квантовий ефект Холла, ми згадували, що ця стала є важливим параметром квантової електродинаміки і описує зв'язок між світлом і релятивістськими електронами. Графен став унікальним на сьогодні її проявом в області матеріалознавства. На рис. 11.9 приведені результати експериментів, які дозволили виявити цю унікальну особливість графену.

Експеримент показує, що, не зважаючи на неймовірно малу товщину, всього в один атом, шар графену поглинає значущу частку падаючого білого світла і ця частка (так званий коефіцієнт непрозорості, який визначається як $1 - T$, де T — коефіцієнт

пропускання) на всіх довжинах хвиль с однією і тією ж і становить 2,3 %, що дорівнює добутку $\pi\alpha$.

Причиною того, що оптичні властивості графену визначаються виключно фундаментальними сталими, є його двовимірною природою і безщільний енергетичний спектр. Коефіцієнт пропускання T двовимірної системи виражається через її високочастотну провідність G співвідношенням $T = (1 + 2\pi G/c)^{-2}$. Високочастотна провідність G для ферміонів Дірака в графені є універсальною сталою, рівною $e^2/4h$. Таким чином, коефіцієнт непрозорості графенового шару $(1 - T) = \pi\alpha$.

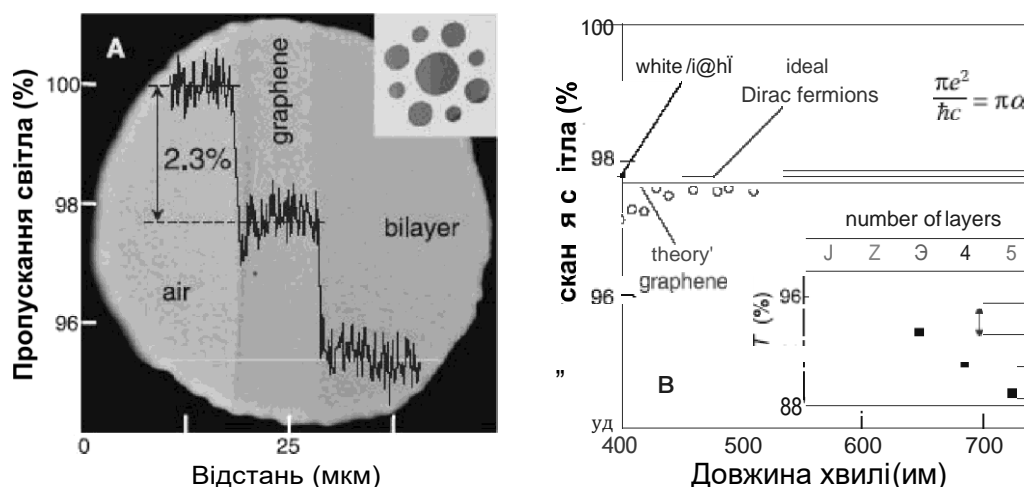


Рис. 11.9. Кристали графену на просвіт. (А) Фотографія 50-мікронної апертури, покритої графеном і його бішаром, та зміна прозорості зразка в білому світлі у напрямку сканування, показаному жовтою лінією. На вставці — дослідна конструкція: 20-мікронної товщини металева підкладка з отворами діаметром 20, 30 і 50 мкм та поміщеними поверх них кристалітами графену. (В) Спектр пропускання моношару графену (відкриті кільця). Червона лінія – пропускання $T = (1 + \pi\alpha/2)^{-2}$, очікуване для двовимірних ферміонів Дірака. Зелена крива — пропускання з врахуванням нелінійності і трикутних спотворень електронного спектру графену. Сіра смужка вказує стандартну похибку експерименту. Пунктирні лінії відповідають зменшенню інтенсивності на $\pi\alpha$ з кожним додатковим шаром графену. (Згідно з R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, 2008 Science, 320, 1308)

11.4. ЕЛЕКТРОНІКА НА ОСНОВІ ГРАФЕНУ

З самого початку графен привернув до себе значну увагу з погляду широких можливостей практичних застосувань. Перш за все

це стосується електроніки, де перспективи його практичного використання пов'язують з природною двовимірністю графену як каналу для руху вільних носіїв заряду і притаманною вільним носіям у графені високою рухливістю. Як уже зазначалося вище, це створює, зокрема, передумови для виготовлення на основі графену польових транзисторів.

Інша можливість полягає у використанні графену для створення пристроїв наноелектроніки типу одноелектронних транзисторів на квантових точка. Ідея базується на тому, що, на відміну від інших матеріалів, графенові наноструктури є стабільними до дійсно нанометрових розмірів, аж до окремо взятого гексагонального кільця. Ще одна перевага графену для формування електричних схем на одноелектронних транзисторах полягає у тому, що всі важливі їх складові, такі як квантові точки, провідні канали, квантові бар'єри і міжелементні з'єднання можуть бути виготовлені, використовуючи сам тільки графеновий лист. Витончений приклад реалізації такої структури показаний на вставці рис. 11.10.

Структура сформована за допомогою електронної літографії та сухого травлення з графенового шару, нанесеного розщепленням графіту на плівку диоксиду кремнію SiO_2 завтовшки 300 нм, що покриває тонку пластинку Si . Її центральним елементом є квантова точка, з'єднана через два коротких звуження зліва і справа до стоку і витоку. Структура містить також бокові електроди (зверху і знизу на рисунку), які відіграють роль бокових затворів. Затемнення на фотографії скануючого електронного мікроскопа показують області структури, з яких графен видалений сухим плазмовим травленням. Пластинка кремнію, крім основи структури, використовується як тильний затвор.

Звуження між квантовою точкою і областями стоку та витоку мали однакові довжину і ширину величиною 20 нм, що дозволяє розглядати їх як балістичні контакти (більш детально про фізику балістичних контактів йтиметься нижче в п. 11.5). Вони забезпечували існування квантових бар'єрів, які відділяли квантову точку від стоку і витоку. В такий спосіб можна було підстроювати опір структури з квантовою точкою до величини у декілька сотень кілоом, яка значно переважала величину кванту опору h/e^2 , що важливо для реалізації одноелектронного переносу.

Як можна бачити з рис. 11.10, за великих значень діаметра квантової точки поведінка провідності структури при зміні потенціалу

на затворі проявляє резонансні особливості, характерні для процесу кулонівської блокади (про кулонівську блокаду ш детально йтиметься нижче в п.15.2).

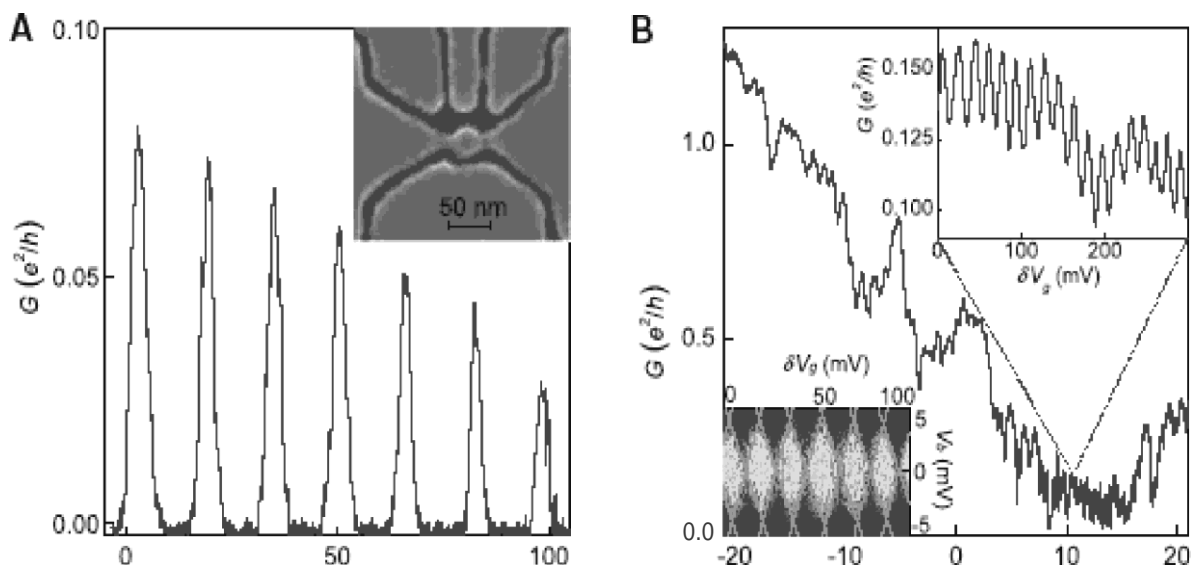


Рис. 11.10. Одноелектронний транзистор на основі графену.

(А) Провідність G структури з центральним острівцем (квантовою точкою) графену діаметром 250 нм і віддаленими боковими затворами як функція потенціалу тильного затвора V_g ОКОЛІ +15 В. $T = 0.3$ К. На вставці – один із прикладів структури (пояснення дивись у тексті). (В) Провідність тієї ж структури, що й на (А) за вищої температури ($T = 4$ К) у широкому діапазоні V_g . В області низької провідності спостерігаються сотні осциляцій G при зміні величини потенціалу V_g (верхня вставка). Нижня вставка ілюструє так звані кулонівські ромби – зміну диференціальної провідності $G_{diff} = dG/dV$ як функцію потенціалу V_g (в околі +10 В) і зміщення на бар'єрних звуженнях V_b . Масштабування від жовтого до червоного відповідає зміні G_{diff} від нуля до $0.3e^2/h$. (Згідно з L.A. Ponomarenko, F. Schedin, M.I. Katsnelson, R. Yang, E.W. Hill, K.S. Novoselov, A.K. Geim, 2008 Science, 320, 356a)

За низьких температур піки провідності розділені областями з нульовим G (рис. 11.10, А). Коли температура зростає, піки починають розширюватися і перекриватися, поступово трансформуючись у спричинені кулонівською блокадою осциляції провідності, які демонструють поштучне проходження електронів крізь бар'єр. З ростом провідності, спричиненим збільшенням або концентрації носіїв заряду, або температури, осциляцій провідності згасають, оскільки бар'єри стають занадто прозорим для того, щоб забезпечувати кулонівську блокаду.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення графену.
2. Охарактеризуйте кристалографічну структуру графену і поясніть її співвідношення з двовимірними ґратками Браве.
3. Покажіть, як кристалографічну ґратку графену можна подати у вигляді суперпозиції двох косокутних ґраток Браве.
4. Поясніть, чому той факт, що кристалографічну ґратку графену можна подати у вигляді суперпозиції двох косокутних ґраток Браве, є важливим з точки зору розуміння електронних властивостей графену.
5. Поясніть суть проблеми термодинамічної стабільності графену і покажіть, як вона вирішується в концептуальному і технологічному аспектах.
6. Охарактеризуйте основні технологічні підходи до виготовлення графену як моноатомного шару графіту та проаналізуйте перспективи їх практичного використання.
7. Проаналізуйте еволюцію електронної структури сукупності графенових шарів при зміні кількості шарів у структурі.
8. Поясніть, яке відношення має графен до релятивістського рівняння Дірака.
9. Що означає, що графен є напівпровідником з нульовою шириною забороненої зони, з одним типом електронів і одним типом дірок.
10. Зобразіть схематично вигляд низькоенергетичного спектру електронів і дірок у графені.
11. Поясніть, в чому, як і чому проявляється ефект електричного поля в графені.
12. Поясніть, в чому полягає унікальність природи вільних носіїв заряду в графені.
13. Опишіть відмінності квантово-механічної природи квазічастинок у графені і біграфені та поясніть, до чого вони приводять.
14. Покажіть, в чому і як проявляються квантові ефекти у макроскопічних властивостях графену.
15. Покажіть, в чому і як проявляються квантові ефекти у макроскопічних властивостях біграфену.
16. Проаналізуйте спільні і відмінні риси цілочислового квантового ефекту Холла у $2D$ системах та напівцілого квантового ефекту Холла в графені.

17. Поясніть природу напівцілого квантового ефекту Холла в графені.
18. Опишіть та поясніть природу відмінностей квантового ефекту Холла в графені та біграфені.
19. Охарактеризуйте особливості поведінки провідності графену, коли концентрація вільних носіїв заряду в ньому прямує до нуля.
20. Охарактеризуйте та поясніть особливості оптичних властивостей графену.
21. Обґрунтуйте можливості практичного використання графену для створення польових транзисторів.
22. Обґрунтуйте можливості практичного використання графену для створення пристроїв нанoeлектроніки типу одoeлектронних транзисторів на квантових точка.

Частина IV. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЕЛЕКТРОННИХ СТРУКТУР

РОЗДІЛ 12

ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ З ДВОВИМІРНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ

Із усіх фізичних ефектів, які спостерігаються у двовимірних системах, ми розглянемо лише два, найцікавіші і найзнаковіші для таких систем. Перший із них — це квантовий ефект Холла (КЕХ), за умов реалізації якого квантується холлівська провідність двовимірної структури, поміщеної за низьких температур у квантово сильне магнітне поле. Головна увага саме до цього ефекту зумовлена тим, що КЕХ є унікальним фізичним явищем, притаманним винятково $2D$ системам, явищем, яке не спостерігається більше ні в яких системах іншої вимірності. Другий ефект — це квантування провідності двовимірного електронного газу в нульовому магнітному полі за умов зміни поперечних розмірів двовимірного провідного каналу, який $2D$ електрони пролітають балістично, ефект, який також рельєсно ілюструє відмінності у поведінці електронів, що виникають у разі зниження вимірності провідних систем відносно звичайних тривимірних структур.

12.1. КВАНТОВИЙ ЕФЕКТ ХОЛЛА

Для того, щоб повніше і глибше зрозуміти надзвичайно цікаве й унікальне фізичне явище квантового ефекту Холла, пригадаємо спочатку суть, причини і важливі в контексті проблеми, що розглядаються, прояви звичайного ефекту Холла у тривимірних системах.

Ефект Холла належить до групи гальваномагнітних явищ і виникає тоді, коли на провідне середовище одночасно діють елект-

ричне і магнітне поля. Якщо зразок, в якому протікає електричний струм з густиною j , помістити в магнітне поле з індукцією B , спрямоване перпендикулярно до напрямку струму, то у ньому в результаті дії сили Лоренца виникає поперечне щодо напрямків струму і магнітного поля електричне поле напруженості E_H яке називається холлівським полем.

Напруженість холлівського поля, природно, стим більшою, чим більша густина електричного струму в зразку та індукція магнітного поля, і зв'язана з ними співвідношенням

$$E_H = R_H j B. \quad (12.1)$$

Коефіцієнт пропорційності R_H у співвідношенні (12.1) між електричним полем E_H , що виникає, і густиною струму j та магнітною індукцією B , що задаються, називається коефіцієнтом Холла.

Під час експерименту, проте, визначають не напруженість холлівського поля. Зазвичай експериментально вимірюваними величинами є холлівська різниця потенціалів U_H що виникає між протилежними гранями зразка у напрямку, перпендикулярному до напрямків прикладених зовнішніх електричного і магнітного полів, або холлівська провідність $\sigma_H = 1/R_H$ чи холлівський опір

$R_H = R_H = r_H j$, де j — сила струму в зразку.

Експерименти, як правило, виконують на зразках правильної геометричної форми, здебільшого — прямокутного паралелепіпеда, як це показано на рис. 12.1. У цьому разі холлівська різниця потенціалів U_H зв'язана з напруженістю холлівського поля E_H співвідношенням $U_H = E_H d$, де d — розмір зразка в напрямку E_H

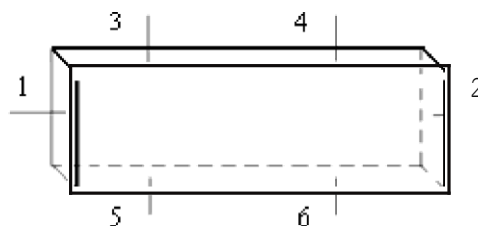


Рис. 12.1. Схема зразка у формі прямокутного паралелепіпеда для холлівських досліджень: 1, 2 — струмові контакти; 3, 5 і 4, 6 — пари контактів для вимірювання холлівської різниці потенціалів; 3, 4 і 5, 6 — пари потенціальних зондів для вимірювання спаду напруги вздовж зразка U

Якщо в зразку існує тільки один тип вільних носіїв заряду, наприклад, електрони, то значення коефіцієнта Холла визначається

співвідношенням $R_H = \frac{1}{en}$, де e – заряд; n – концентрація електронів; r – холл-фактор. Величина холл-фактора залежить від механізму розсіювання та ступеня виродження вільних носіїв заряду, а також сили магнітного поля. За сильного виродження носіїв і/або сильного магнітного поля холл-фактор $r \rightarrow 1$. Тоді холлівську різницю потенціалів можна записати як

$$U_H = \frac{dj}{en} B. \quad (12.2)$$

Останнє співвідношення показує, що у звичайному випадку 3D газу вільних носіїв заряду за постійної їхньої концентрації холлівська напруга зростає прямо пропорційно до індукції магнітного поля B (рис. 12.2, а), а в постійному магнітному полі — зменшується обернено пропорційно до концентрації носіїв заряду n (рис. 12.2, б).

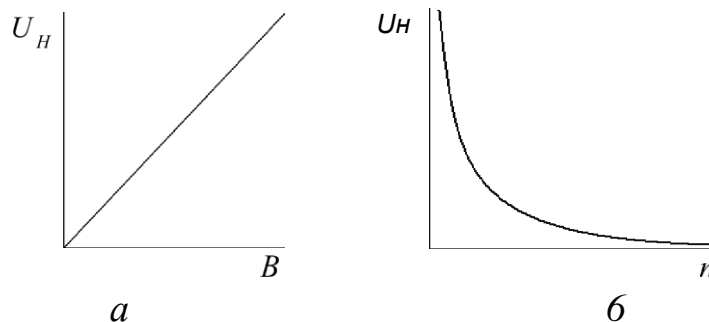


Рис. 12.2. Магнітопольова (а) і концентраційна (б) залежності холлівської напруги для 3D носіїв заряду

У разі 2D носіїв заряду в діапазоні квантово сильних магнітних полів ситуація принципово змінюється. Експериментально вперше це вдалося показати у 1980 р. Клаусу фон Клітцінгу (K. v. Klitzing) у співавторстві з Г. Дордою і М. Пеппером під час досліджень опору структур з двовимірними електронами на кремнієвих польових транзисторах. Досліджуючи поведінку сильно виродженого двовимірного електронного газу в каналі польових транзисторів на кремнії, фон Клітцінг виявив, що залежність холлівської напруги від концентрації вільних 2D електронів, яку змінювали, задаючи різні значення потенціалу затвора польового транзистора, за низьких температур у квантово сильних магнітних полях перестас бути монотонною, як для газу вільних 3D електронів. На залежності $d^{(*)}$ з'являється серія горизонтальних плато, на яких холлівська напруга U_H не залежить від значення аргументу — концентрації 2D електронів,

а холлівська провідність $\sigma_H \equiv \sigma_{xy} = I/U_H \approx i \frac{e^2}{h}$ (холлівський опір $\rho_H \equiv \rho_{xy} = U_H/I = \frac{h}{ie^2}$) (холлівський опір фіз. - Гц' ет!) в області плато не залежить від жодних параметрів матеріалу, квантується з надзвичайно високою точністю і визначається тільки відношенням універсальних фізичних констант — заряду електрона e і сталої Планка h :

$$\sigma_H \equiv \sigma_{xy} = I/U_H \approx i \frac{e^2}{h}, \quad i=1,2,3,\dots, \quad (12.3)$$

$$\rho_H \equiv \rho_{xy} = U_H/I = \frac{h}{ie^2}, \quad i=1,2,3,\dots \quad (12.4)$$

Оскільки в області плато у співвідношеннях (12.3) і (12.4) для холлівської провідності й холлівського опору коефіцієнт i є цілочисловим і набуває низки послідовних значень 1, 2, 3, 4, 5 тощо, цей ефект отримав назву цілочислового квантового ефекту Холла. За відкриття цілочислового КЕХ Клаус фон Клітцинг у 1985 р. був удостоєний Нобелівської премії з фізики.

Піонерські дослідження К. фон Клітцинга і співавторів залежності холлівської напруги U_H і напруги між потенціальними зондами U_σ від потенціалу на затворі польового транзистора у постійному магнітному полі $B = 18$ Тл за температури 1,5 К і постійного струму каналу $I = 1$ мкА показані на рис. 12.3.

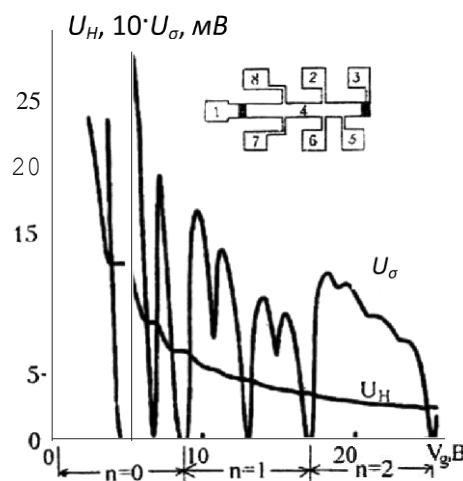


Рис. 12.3. Залежність холлівської напруги U_H і напруги між потенціальними зондами U_σ від напруги на затворі V_g в Кремнієвій структурі за $T = 1,5$ К у магнітному полі 18 Тл і струмі стік-витік 1 мкА; n — квантове число. На вставці показано саму структуру: 1—3 — струмові контакти (стік і витік); 2—6 та 7—8 — холлівські контакти; 4 — 2D канал; 5 — затвор; 6, 7 та 2, 8 — потенціальні контакти.
(Згідно з Klitzing K., v., Dorda G., Pepper M. Phys. Rev. Letters, 45 (1980), 494)

На рис. 12.4 наведено результати аналогічних досліджень у перерахунку на холлівський R_H і звичайний r_{xx} опір кремнісової структури типу польового транзистора від напруги на затворі. Вони наочно показують, що в області плато холлівський опір чітко квантується, набуваючи послідовних значень, кратних відношенню сталої Планка до квадрата заряду електрона.

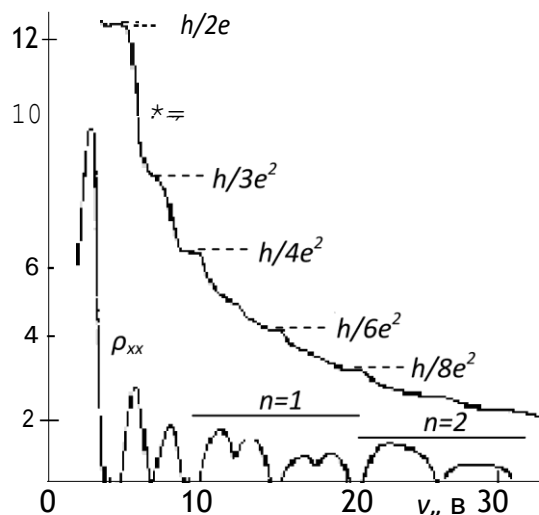


Рис. 12.4. Залежність холлівського опору r_H і опору r_{xx} від напруги на затворі кремнісового польового транзистора. Вимірювання проводились за $B = 18,9$ Тл і $T = 1,5$ К; n – квантове число. (Згідно з Klitzing K., v., Festkörperprobleme XXI, 1981, p. 1)

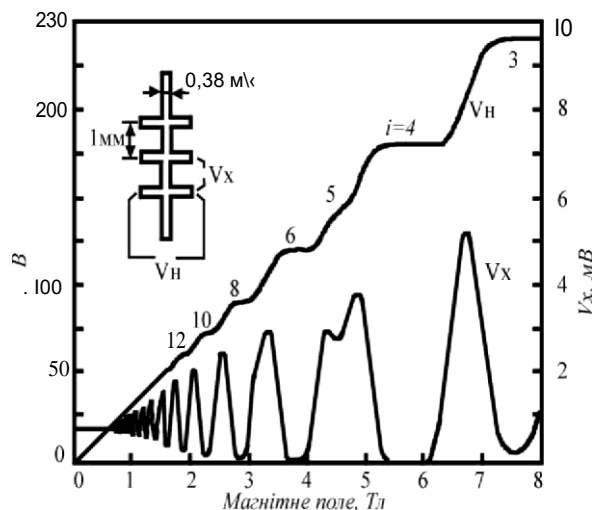


Рис. 12.5. Залежності напруг V_H і V_{xx} від B для гетероструктури GaAs-GaAlAs, охолодженої до 1,2 К. Струм у колі витік—стік 25,5 мкА. Концентрація 2D електронів $n = 5,6 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$. Цифри біля плато – "і"хні номери з (12.4). (Згідно з Sage M.E., Dziuba R.F., Field B.F. IEEE Trans. Instrum. Meas., 1985, IM-34, 301)

Аналогічна серія плато виникає і на залежності холлівської напруги H (чи холлівської провідності σ_H — σ_H , чи холлівського опору R_H — R_H) двовимірного електронного газу від індукції магнітного поля B , коли останнє накладають перпендикулярно до площини, в якій 2D носії заряду можуть вільно рухатися. На прикладі гетероструктури GaAs/GaAlAs з фіксованою концентрацією 2D електронів, охолодженої до 1,2 K, залежність σ_H показана на рис. 12.5.

Іншою невід'ємною рисою прояву квантового ефекту Холла було те, що у тій області аргументу — концентрації 2D електронів чи магнітної індукції, — де холлівська різниця потенціалів виходить на плато, спад напруги між потенціальними зондами, розташованими вздовж зразка у напрямку прикладання зовнішнього електричного поля, ставав нехтовно малим і прямував до нуля за $T \rightarrow 0$ K. Звідси випливає, що, оскільки зразок під'єднаний до джерела струму, струм через нього протікає, а спад напруги між потенціальними зондами при цьому відсутній, то в режимі цілочислового КЕХ зникає опір зразка, тобто система стає недисипативною і переходить у надпровідний або надплинний стан. Математично цей результат означає, що в області плато холлівської напруги діагональні компоненти тензора питомого опору ρ_{xx} і ρ_{yy} перетворюються на нуль, а сам тензор питомого опору ρ набуває вигляду

$$\rho = \begin{pmatrix} 0 & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & 0 \end{pmatrix}. \quad (12.5)$$

Відповідно до вимог симетрії недіагональні компоненти тензора питомого опору повинні бути рівні за значенням і протилежні за знаком, тобто $\rho_{xy} = -\rho_{yx}$.

Запишемо тепер тензор питомої електропровідності σ (σ_{ik}). Для цього скористасмося тим, що він є оберненим до тензора питомого опору (ρ_{ik}) , тобто добуток $\sigma_{ik} \rho_{kj}$ є одиничним тензором:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (12.6)$$

За правилами множення тензорів зі співвідношення (12.6) маємо:

$$\begin{aligned}\sigma_{xx}\rho_{xx} + \sigma_{xy}\rho_{yx} &= 1 \\ \sigma_{xx}\rho_{xy} + \sigma_{xy}\rho_{yy} &= 0 \\ \sigma_{yx}\rho_{xx} + \sigma_{yy}\rho_{yx} &= 0 \\ \sigma_{yx}\rho_{xy} + \sigma_{yy}\rho_{yy} &= 1\end{aligned}\tag{12.7}$$

Відповідно до (12.7) компоненти тензорів питомої електропровідності і питомого опору можуть бути виражені одні через інші так:

$$\sigma_{yy} = \frac{\rho_{xx}\rho_{yy} - \rho_{xy}\rho_{yx}}{\rho_{xx}\rho_{yy} - \rho_{xy}\rho_{yx}}.\tag{12.8}$$

Зі співвідношень (12.5) і (12.8) випливає “парадоксальний” висновок — якщо діагональні компоненти тензора питомого опору $2D$ системи перетворюються на нуль $\rho_{xx} = \rho_{yy} = 0$, то одночасно на нуль перетворюються також і діагональні компоненти її тензора питомої електропровідності: $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$. Цей результат є наслідком двовимірності системи. Кожен може самостійно переконатися, що ні для тривимірних, ні для одновимірних систем це не так — для них нульове значення опору означає “нормальну” нескінченно велику провідність.

Водночас необхідно мати на увазі, що перетворення на нуль діагональних компонент тензора провідності σ і σ_{xx} не означає перетворення $2D$ провідника у режимі КЕХ на ідеальний діелектрик, оскільки недиагональні компоненти σ і σ_{xy} є відмінними від нуля, власне як і те, що перетворення на нуль діагональних компонент тензора питомого опору ρ_{xx} і ρ_{yy} не означає перетворення того самого $2D$ провідника в режимі КЕХ на ідеальний провідник, оскільки відмінними від нуля є і недиагональні компоненти питомого опору ρ ,

У режимі цілочислового КЕХ з урахуванням співвідношень (12.8) і значень холлівського опору на плато тензор провідності системи $2D$ електронів у поперечному магнітному полі набуває вигляду:

$$\sigma = \frac{0 - ie^2}{ie_y^2/h} 0 \quad (12.9)$$

Щоб рухатися далі, постарасмося спочатку зрозуміти смисл “парадоксу” $2D$ систем, коли за нульового їхнього опору, тобто нездатності чинити опір протіканню електричного струму, електропровідність також перетворюється на нуль, а отже, за фізичним її смислом система стає нездатною проводити електричний струм. Для початку запишемо тензор густини електричного струму, скориставшись законом Ома у диференціальній формі (для $2D$ системи k і l пробігають значення x і y):

$$j_k = \sum_l \sigma_{kl} E_l \quad (12.10)$$

Якщо вважати, що діагональні компоненти тензора електропровідності системи, як у випадку (12.9), дорівнюють нулю, то при накладанні на неї зовнішнього електричного поля вздовж осі Ox , коли $E = E(E_x, 0)$, маємо:

$$\begin{aligned} j_x &= 0 \\ j_y &= \sigma_{yx} E_x \end{aligned} \quad (12.11)$$

Співвідношення (12.11) математично відображають той очевидний фізичний результат, що за відсутності електропровідності в якомусь напрямку електричний струм у цьому напрямку протікати не може. Але якщо система не є абсолютним діелектриком, то електричне поле спричиняє рух вільних носіїв заряду в ній у напрямку, перпендикулярному до напрямку прикладеного поля, створюючи деяку густину струму відповідно до провідності системи у цьому напрямку.

Водночас у режимі експериментального спостереження КЕХ в $2D$ зразках струм в електричному колі протікає саме вздовж зразка — від витoku до стоку $2D$ каналу польового транзистора чи $2D$ каналу на гетеропереході (нагадаємо ще раз, що холлівська провідність якраз і визначається як відношення цього струму до холлівської напруги), а не поперек. Ця відмінність поведінки електронів у реальному $2D$ зразку в квантово сильному магнітному полі від ідеальної $2D$ системи з нульовою поздовжньою провідністю є

наслідком того, що реальні $2D$ зразки, на яких спостерігається КЕХ, мають обмежені геометричні розміри, а ідеальні $2D$ системи за означенням необмежені у двох напрямках.

Обмеженість розмірів $2D$ зразка спричиняє те, що $2D$ електрони, які існують у ньому, розділяються ніби на дві нееквівалентні групи з різними умовами для руху — електрони в глибині зразка й електрони на його краях. Для того, щоб зрозуміти, до чого це приводить і як співвідноситься зі щойно викладеним, розглянемо траєкторії руху таких $2D$ електронів у квантово сильному поперечному магнітному полі (рис. 12.6).

У глибині зразка електрони рухаються коловими орбітами. Внаслідок цього їхнє середнє зміщення вздовж вектора напруженості прикладеного електричного поля дорівнює нулю і вони не створюють поздовжнього струму, як й у випадку $2D$ систем нескінченних розмірів, поздовжня провідність яких дорівнює нулю.

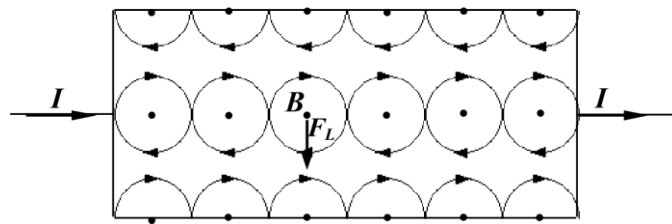


Рис. 12.6. Траєкторії $2D$ електронів у перпендикулярному магнітному полі в глибині $2D$ зразка і на його бокових межах

Зовсім іншою є ситуація для електронів, які перебувають поблизу бокових меж зразка. Ці межі перешкоджають формуванню колових орбіт електронів, відбиваючи останні, коли вони по орбіті підходять до межі. В результаті “недобудованості” колових орбіт на краях зразка і багаторазових відбивань від його межі електрони, як видно з рис. 12.6, отримують можливість поступального руху боками зразка у взаємно протилежних напрямках. Як наслідок, вздовж бокових країв зразка виникають провідні канали, що забезпечують протікання струму від стоку до витоку. На відміну від каналу в глибині зразка, який є двовимірним, ці бокові канали є одновимірними, шириною, близькою до діаметра циклотронної орбіти електрона.

Сумарний струм $2D$ зразка у режимі КЕХ формується як рівнодійна струмів $1D$ електронів, що течуть одновимірними провідними каналами у взаємно протилежних напрямках. Відмінність

від нуля рівнодійної поздовжнього струму означає, що струми вздовж протилежних бокових меж зразка є різними. Це є другим наслідком скінченності поперечних розмірів зразка. Через цю скінченність на етапі увімкнення сильного магнітного поля і встановлення стаціонарного стану в зразку виникає поперечний струм, який зумовлюється дрейфом центрів циклотронних орбіт носіїв заряду, що виникає у взаємно перпендикулярних електричному і магнітному полях. Цей струм зумовлює накопичення заряду на одній боковій межі зразка і його нестачу на протилежній – власне виникнення ефекту Холла. Стаціонарний стан, зрозуміло, настає тоді, коли вплив холлівського поля точно компенсує вплив сили Лоренца. Як наслідок, у стаціонарному стані на тій боковій межі $2D$ зразка, куди спрямована сила Лоренца, носіїв заряду більше ніж на протилежній, і, відповідно, спричинюваний ними боковий струм теж більший. Саме вздовж цієї межі, як видно з рис. 12.6, струм тече в тому самому напрямку, що і в колі загалом.

Опір сформованих вздовж боків $2D$ зразка одновимірних каналів при $T \rightarrow 0$ К прямує до нуля (про причини цього дивись нижче, наприкінці п. 12.2), що й пояснює відсутність різниці потенціалів між боковими зондами на зразку в режимі, коли каналами тече струм $1D$ електронів. Звідси випливає, що недисипативність $2D$ системи в режимі КЕХ на плато холлівської провідності спричиняється тим, що в цьому режимі весь струм у зразку формується електронами, котрі під впливом магнітного поля і бокових країв зразка перетворилися з дво- в одновимірні і переносять заряд боковими $1D$ каналами, розсіювання в яких за $T \rightarrow 0$ К неможливе. Умова неможливості розсіювання $1D$ електронів, а отже, прямування ρ_{xx} до нуля і відсутності дисипації енергії, буде виконуватися тим краще, чим вужчими будуть бокові канали, а отже, чим сильнішим буде магнітне поле, прикладене до зразка, і, відповідно, меншим радіус циклотронної орбіти електрона.

У глибині зразка поздовжній струм не протікає внаслідок нульової поздовжньої провідності $2D$ системи у режимі КЕХ в області плато. Поперечний струм також відсутній внаслідок компенсації дії сили Лоренца холлівським полем. Як результат, серцевина зразка також не спричиняє дисипації енергії в зразку в режимі КЕХ в області плато внаслідок відсутності в ній електричного струму.

Необхідно підкреслити, що суть відкриття Клауса фон Клітцинга і його співавторів полягала зовсім не в тому, що було встановлено, що у $2D$ системі в сильних магнітних полях можуть існувати стани, в яких холлівська провідність не залежить від параметрів матеріалу, а визначається тільки світовими константами e і \hbar . Теоретично така можливість була відомою ще до їхніх експериментів. Справді, добре відомий класичний вираз для холлівської провідності $2D$ електронної системи в магнітному полі має вигляд:

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2 n_s \omega_c \tau^2}{m(1 + \omega_c^2 \tau^2)} \quad (12.12)$$

Очевидно, що у сильних магнітних полях, коли $\omega_c \tau \gg 1$ холлівська провідність перестас залежати від розсіювання носіїв заряду і набуває значення:

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2 n_s}{m \omega_c} \quad (12.13)$$

Якщо концентрація двовимірних електронів n_s має кратну до їхньої густини станів на рівні Ландау $n_L = n_s / \nu$, тобто $2D$ електрони точно заповнюють цілу кількість ν рівнів, то

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h} \nu, \quad (12.14)$$

що і спостерігали у своїх експериментах фон Клітцинг і співавтори. Але насправді вони першими встановили дещо незрівнянно більше. Вони встановили, що значення поперечної холлівської провідності, яке задається співвідношенням (12.14), спостерігається не тільки за деяких фіксованих дискретних значень аргументу (концентрації $2D$ електронів n_s та фіксованого магнітного поля B чи індукції магнітного поля B за фіксованої концентрації $2D$ електронів n_s). як передбачала теорія (або, якщо врахувати квантове і термічне розширення рівнів Ландау, то замість дискретних значень аргументу будуть деякі вузькі смуги значень B чи n_s) а в дуже широких інтервалах їхньої зміни. Тепер встановлено, що в режимі цілочислового КЕХ за достатньо низьких температур плато залежності σ_{xy} від концентрації двовимірних носіїв заряду чи індукції магнітного поля займають до 97 % всього інтервалу зміни аргументу, залишаючи на частку перехідних областей між плато лише близько 3 % його значень. Цю

особливість наочно ілюструють експериментальні дані, одержані для двовимірного електронного газу в гетеропереході на основі сполук YbV , які показані на рис. 12.7.

Наступний факт стосувався точності, з якою виконуються умови квантування холлівської провідності (чи холлівського опору) 2D структури. Прецизійні вимірювання показали, що ця точність, тобто збіг експериментальних значень σ_{xy} з відповідними значеннями

h/t (t/t), щонайменше не гірша, ніж 10^{-7} . І це незважаючи на наявність у зразках домішок і дефектів, неідеальності геометрії зразка, його неоднорідностей та неоднорідності магнітного поля тощо. Зазначимо, що згідно з теоретичними співвідношеннями (12.12) — (12.14) така рівність передбачалася як наближена, з точністю до $(1 + \omega_c^{-2} \tau^{-2})^{-1}$.

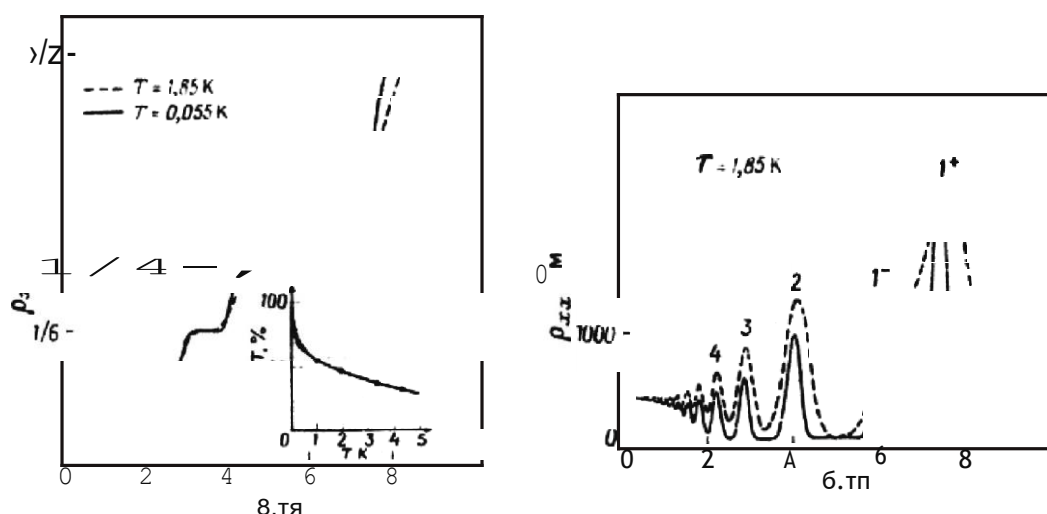


Рис. 12.7. а — залежність холлівського опору R_H від магнітного поля B за різних температур in GaInP. На вставці показано температурну залежність відношення ширини плато R_H до $4e^2/h$ до максимально можливої його ширини (відстані по магнітному полю між центрами сусідніх сходинок); б — залежність опору R_{xx} від B за різних температур. Через 1, 2, позначено відповідні рівні Ландау.
(Згідно з A. Briggs et al. Phys. Rev. B, 27 (1983) 6549)

Потрібно особливо підкреслити, що відкрите квантування холлівської провідності чи опору двовимірних систем в описаних умовах експерименту — це квантування не в мікроскопічному, а у макроскопічному масштабі. З такою високою точністю квантуються саме макроскопічні характеристики, які визначаються як відношення

між макроскопічним струмом, що тече через двовимірний канал, і макроскопічною напругою, яка виникає на його бокових сторонах у квантово сильному магнітному полі.

Через два роки після відкриття цілочислового квантового ефекту Холла, у 1982 році Д.Ч. Цуй (D.C. Tsui), Г.Л. Штермер (H.L. Stormer) і А.С. Госсард (A.C. Gossard), досліджуючи високоякісні гетероструктури $GaAs / AlGaAs$, відкрили так званий дробовий (або аномальний) квантовий ефект Холла. Від цілочислового КЕХ він відрізнявся тим, що плато на залежностях від B спостерігалися за дробових значень величини ν , тобто

$$\sigma_{xy} = \nu e^2 / h, \quad (12.15)$$

де $\nu = m/p$ — так званий фактор заповнення. При цьому знаменник p непарним цілим числом — $p = 1, 3, 5, \dots$, а m — будь-яке ціле число, яке не дорівнює p . Пізніше було виявлено дробовий КЕХ і з парними знаменниками — $\nu = 5/2, 5/4, 11/4, 15/4$ тощо. Про все це детальніше йтиметься нижче.

Незважаючи на зовнішню подібність з цілочисловим КЕХ, дробовий КЕХ має зовсім іншу фізичну природу. Якщо все, що стосується цілочислового КЕХ, вдасться, як ми побачимо, доволі добре пояснити у межах одноелектронного наближення, то дробовий КЕХ — явище принципово колективне, багатоелектронне. Воно зумовлено тим, що кулонівські сили у двовимірному електронному газі, поміщеному в сильне магнітне поле, перетворюють таку систему на свосвідну квантову рідину, енергія якої має особливості за дробових значень фактора заповнення ν квантових рівнів Ландау.

Цілочисловий і дробовий КЕХ не тільки мають різну фізичну природу. В певному сенсі вони є конкуруючими ефектами, для їхнього спостереження потрібні різні умови. Зокрема, було встановлено, що підвищення рухливості двовимірних носіїв заряду може спричинити придушення цілочислового і підсилення дробового КЕХ.

12.2. ЦІЛОЧИСЛОВИЙ КВАНТОВИЙ ЕФЕКТ ХОЛЛА

Ознайомившись з відкриттям цілочислового КЕХ, розглянемо детальніше експериментальні умови його спостереження і фізичну природу.

Типово ефект Холла досліджують на зразках у вигляді холлівського містка, схематично показаного на рис. 12.8. У 2D зразку електрони проходять від витoku S до стоку D через зразок прямокутної форми, створюючи у колі повний струм I . Вимірні контакти, яких може бути різна кількість, розташовують на бокових краях зразка. Величинами, що вимірюються, є струм I , поздовжня різниця потенціалів V між контактами A і B чи C і F та поперечна, або холлівська, різниця потенціалів V_H між контактами A і C чи B і F . Можна також виміряти довжину L (відстань між зондами A і B) і ширину W (відстань між зондами A і C), але точність визначення цих величин не може бути достатньо високою. За такої геометрії дослідження поздовжній опір визначається як $R_{xx} = L / (W n e \mu) = \rho (L/W)$. Звернемо увагу, що для двовимірних систем розмірності їхнього опору R і питомого опору ρ , який для таких систем називають опором на квадрат, збігаються. Аналогічно до звичайного опору холлівський опір визначають як $R_{xy} = \hbar / (4\pi e^2)$.

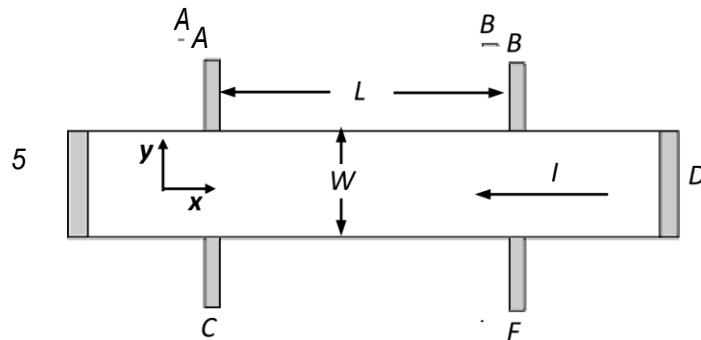


Рис. 12.8. Схема зразка для досліджень холлівського опору системи 2D електронів

На рис. 12.9 подана залежність виміряного оберненого холлівського опору, нормованого на квант опору $\hbar / 4\pi e^2$, від концентрації 2D носіїв заряду, нормованої на кількість квантових станів 2D електронів на рівні Ландау eB/\hbar , у режимі цілочислового КЕХ. У довільних одиницях показано також і поздовжній опір зразка.

Як бачимо, на концентраційній залежності $1/R_H$ проявляється низка сходинок і плато, тоді як за звичайних умов мала би спостерігатися лінійна залежність $1/R_H$. На рис. 12.9 штриховою лінією. Поблизу центра кожне плато майже строго горизонтальне, а розміщення центрів з великою точністю визначаються послідовністю цілих чисел i . Там, де залежність холлівського опору від B зображується горизонтальною прямою, має вигляд плато, поздовжній опір прямує до нуля. Строго нулю реально в експериментах у режимі КЕХ він не дорівнює ніколи, але стає невимірно малим у сильних магнітних полях і за дуже низьких температур. В області між плато поздовжній опір має скінченне значення.

Висока точність експериментальних даних показує, що холлівський опір чи холлівська провідність не мають геометричних поправок. Незвичайність ситуації якраз і полягає у тому, що саме повна провідність чи опір квантуються в режимі КЕХ. Кондуктанс і повний опір зразка зв'язані з питомою провідністю і питомим опором множниками, які загалом залежать від його розмірів і форми, а також від геометрії і природи електричних контактів.

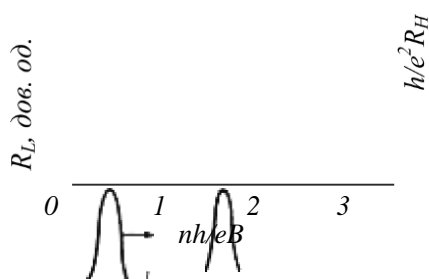


Рис. 12.9. Залежність нормованого оберненого холлівського опору $h/e^2 R_H$ і поздовжнього опору R_L від нормованої концентрації носіїв заряду liB для цілочислового КЕХ

Якби квантувалася не макроскопічна характеристика зразка — кондуктанс, а мікроскопічна — питома провідність, то були б неможливими прецизійні вимірювання, оскільки для визначення мікроскопічної провідності за кондуктансом необхідні були б певні припущення щодо однорідності середовища і точності геометрії зразка, ступінь достовірності яких наперед не відомий і в різних випадках, очевидно, є різним. Водночас квантування холлівського опору і холлівської провідності пояснюється перетворенням на нуль діагональних елементів тензорів (12.5) і (12.9), звідки випливає, що розміри електродів і відстань між ними не мають значення.

Ширина сходинок холлівського кондактансу у режимі цілочислового КЕХ, природно, залежить від точності вимірювань. Її визначають як відстань між точками на відповідних залежностях, у яких відхилення від постійної величини вперше досягає заданого значення, наприклад, $\pm 0.31\%$

Експериментальні дослідження виявили низку чинників, які сприяють появі плато на залежності холлівської провідності від концентрації вільних двовимірних носіїв заряду й індукції магнітного поля та збільшенню ширини самих плато. Такими чинниками є температура, індукція магнітного поля, сила струму в двовимірному каналі зразка і рухливість 2D електронів.

Для спостереження цілочислового КЕХ потрібні дуже низькі температури. Навіть температура кипіння рідкого гелію 4,2 К є часто надто високою для його прояву — він спостерігається за температур близько 2 К і нижче. Експерименти, виконані як на кремнієвих МОН-транзисторах, так і на гетероструктурах $\text{Y}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, показали, що ширина холлівських плато з підвищенням температури зменшується, хоча у законах зміни, одержаних різними дослідниками, є певні розходження — від лінійного до логарифмічного типу $\ln(1/T)$.

Щодо магнітного поля, то ширина плато на залежності холлівської провідності чи опору від його індукції тим більша, чим більша сама індукція. На графіку залежності $\kappa - f(B)$ ($\kappa = f(B)$) це відповідає сходам з малими значеннями чисел заповнення підрівнів Ландау i . Сходінки зникають за деяких значень B , нижчих за певну критичну його величину.

Було помічено, що КЕХ можна зруйнувати підвищенням сили струму вище від деякого критичного значення. Зазвичай типовими значеннями струму через двовимірний канал, за якого експериментально спостерігають КЕХ, є струми близько одиниць — десятків мікроампер. Зі зростанням струму ширина плато зменшується і коли струм перевищує деяке критичне, різне для різних зразків значення, ефект зникає.

Незважаючи на те, що в режимі КЕХ холлівська провідність не залежить від параметрів матеріалу, в якому створено 2D електрони, для кожного матеріалу виявлено оптимальні значення рухливості останніх, що сприяють найяскравішому прояву ефекту. Для кремнієвих польових МОН транзисторів експерименти показали, що оптимальні значення рухливості, за яких плато цілочислового КЕХ з

близькими до нуля значеннями поздовжнього опору ρ_{xx} мають найбільшу ширину, становлять величину близько $10^{-4} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, для гетероструктур на основі GaAs – $10^{-5} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Сходінки цілочислового КЕХ стають зовсім вузькими, якщо $10^{-4} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, – такі значення рухливості виявляються потрібними для спостереження дробового КЕХ. Якщо ж рухливість $2D$ носіїв надто мала, плато цілочислового КЕХ знову звужуються.

На факті існування оптимальних значень рухливості для прояву КЕХ варто особливо акцентувати увагу. Залежність ймовірності прояву цілочислового КЕХ від рухливості двовимірних електронів свідчить про те, що це явище певним чином пов'язане з недосконаlostями $2D$ системи. Справді, рухливість вільних носіїв заряду за інших однакових умов формується процесами їхнього розсіювання, а причиною розсіювання якраз і є існування недосконалостей матриці, в якій носії рухаються. Оскільки КЕХ спостерігається за дуже низьких температур, то очевидно, що основним джерелом цих недосконалостей можуть бути тільки домішки і дефекти кристалічної структури, оскільки інтенсивність теплових коливань атомів, які теж порушують трансляційну симетрію кристалічної ґратки, за таких температур нехтовно мала.

Розсіюючи вільні носії заряду, домішки й інші дефекти спричиняють скінченний час релаксації двовимірних електронів τ . Скінченність часу релаксації зумовлює розширення дискретних рівнів Ландау $2D$ електронів у смуги, ширина яких приблизно дорівнює енергії невизначеності \hbar/τ , центровані в положенні рівнів Ландау в ідеальній структурі. Отже, під впливом порушень трансляційної симетрії матриці $2D$ каналу домішками і дефектами у квантованій сильним магнітним полем двовимірній системі виникають делокалізовані у деякому вузькому інтервалі енергій \hbar/τ квантові стани $2D$ електронів. Наявність таких делокалізованих станів принципово необхідна для протікання струму в $2D$ системі, повністю квантованій сильним магнітним полем. Схематично перехід від різних до розширених на величину \hbar/τ рівнів Ландау внаслідок невизначеності енергії, спричиненої розсіюванням $2D$ електронів, показано на рис. 12.10 (а і б відповідно).

Проте якби домішки і дефекти у $2D$ структурі зумовлювали тільки делокалізацію квантових станів електронів на рівнях Ландау, це не могло б забезпечити появи КЕХ. Виникли б тільки підстави для

просторового перенесення електричного заряду делокалізованими станами. Водночас не було би підстав для збереження незмінної кількості тих носіїв, які беруть участь у формуванні електричного струму в $2D$ структурі у разі зміни загальної кількості $2D$ електронів у ній, а відтак і підстав для незмінності холлівського опору і холлівської провідності.

Справді, у разі накладання на $2D$ систему квантово сильного магнітного поля енергетичний спектр $2D$ електронів квантується. Виникають рівні Ландау, на кожному з яких може розміститися строго визначена кількість електронів eB/h . У міру того, як з'являються такі $2D$ електрони й їхня концентрація починає зростати (наприклад, за рахунок збільшення потенціалу на затворі польового транзистора), вони поступово заповнюють стани найнижчого, основного рівня Ландау. Відповідно до цього рівень Фермі, який при 0 K відділяє зайняті квантові електронні стани від незайнятих, поступово переміщається у напрямку до верхнього краю делокалізованого процесами розсіювання основного рівня Ландау.

Після того, як делокалізовані стани основного рівня Ландау повністю заповняться, збільшення сумарної кількості $2D$ електронів хоча би на одиницю повинно було б викликати перехід стрибком рівня Фермі в енергетичні межі наступного делокалізованого рівня Ландау, де є дозволені для електронів стани.

Як наслідок, кількість $2D$ електронів, які могли би просторово переносити заряд, неперервно зростала б зі збільшенням їхньої загальної кількості. Відповідно неперервно зростала б і холлівська провідність, пропорційна до цієї кількості електронів, і жодних плато на її залежності від концентрації $2D$ електронів (чи індукції магнітного поля за постійної концентрації $2D$ електронів) не спостерігалось б.

Зі сказаного випливає, що якщо між дефектністю $2D$ системи і цілочисловим КЕХ існує причинно-наслідковий зв'язок, то така дефектність повинна мати додатковий вплив на квантові рівні Ландау $2D$ електронів, окрім їхньої делокалізації.

Теоретичні розрахунки підтвердили цей висновок. З них випливає, що під впливом потенціалу збурення окремої домішки один з делокалізованих станів відщеплюється від рівня Ландау в проміжок між сусідніми рівнями. Енергія такого стану, локалізованого в щілині Ландау, доволі істотно відрізняється від вихідної. Отже, домішки і дефекти, делокалізуючи рівні Ландау розсіюванням носіїв,

одночасно зменшують кількість делокалізованих на рівні станів внаслідок збурення енергетичного спектра і формують в енергетичних проміжках між рівнями Ландау локалізовані стани.

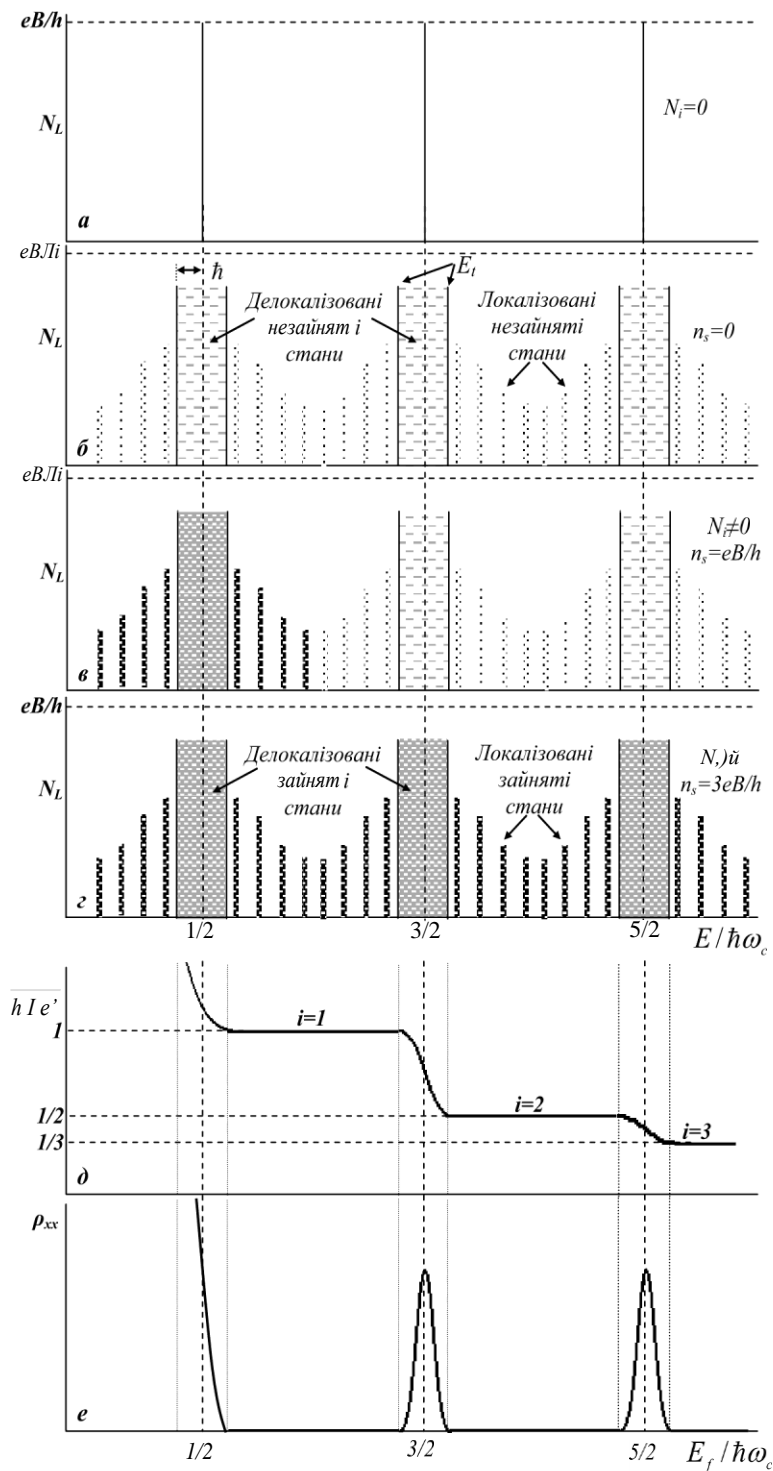


Рис. 12.10. Ілюстрації до виникнення цілочислового КЕХ.
Пояснення у тексті

Повна кількість станів N на зразок на кожному рівні Ландау в позначеннях рис. 12.8 становить $N = \frac{eB}{h} \Phi$. За наявності однієї домішки на зразок делокалізованим з них є $N-1$ стан, а енергії цих станів дуже близькі до енергії незбуреного рівня Ландау. Відповідно за наявності, наприклад, M домішок на зразок, у проміжку між двома рівнями Ландау виникає M локалізованих станів 2D електронів, а на кожному з делокалізованих рівнів Ландау залишаються $N_d = \frac{eB}{h} \Phi - M$ станів. Схематично порожні делокалізовані і локалізовані стани у системі рівнів Ландау 2D електронів показані на рис. 12.10, б. Їхнє заповнення за різної концентрації електронів показано там само, на рис. 12.10, в і з. Рівні енергії E_l , що розділяють делокалізовані і локалізовані стани, називають порогами рухливості. Реальна картина розподілу густини станів у квантованій сильним магнітним полем 2D системі, природно, залежатиме від конкретного потенціалу домішок, їхньої кількості і розподілу зразком.

Отже, бачимо, що за наявності домішкового потенціалу розподіл густини станів 2D електронів у сильному магнітному полі змінюється від різкої, д-подібної форми для дискретних рівнів Ландау до розширеної у деяку смугу. Виникають два типи станів — локалізовані і делокалізовані. Делокалізовані стани займають вузькі смуги енергій поблизу вихідних рівнів Ландау. Вони розділені ширшими енергетичними смугами, які з тією чи іншою ймовірністю зайняті локалізованими станами.

Наявність делокалізованих квантових станів принципово необхідна для забезпечення перенесення заряду за нульової температури — лише вони можуть брати участь у цьому процесі, оскільки перехід електронів між ними не потребує подолання енергетичного бар'єра. Якщо числа заповнення делокалізованих станів не змінюються, не змінюється і концентрація носіїв, які формують струм у зразку. Горизонтальні плато сходинок холлівського опору — якраз ті області, де ці числа залишаються постійними.

Проте питання про участь делокалізованих станів на рівнях Ландау у формуванні струму через 2D зразок за незмінної кількості носіїв у делокалізованих станах за умови, що загальна кількість носіїв у структурі змінюється, потребує детальнішого розгляду. Річ у тім, що така ситуація можлива тільки за умови, коли всі делокалізовані стани зайняті електронами. А якщо вузька енергетична зона, якою фактично є смуга делокалізованих станів на

рівні Ландау, повністю заповнена, то провідність такою зоною дорівнює нулю і струм через зразок текти не може. Це природно – немає більше вільних станів, у які міг би переходити електрон під впливом прискорювального електричного поля, прикладеного до зразка. Тому за повністю заповненої вузької зони направлений рух електронів, потрібний для створення постійного електричного струму, може відбуватися тільки за інерцією, в умовах відсутності електричного поля. Це і пояснює, чому у режимі КЕХ в області плато спад напруги між потенціальними зондами прямує до нуля, коли $T \rightarrow 0\text{ K}$.

З іншого боку, наявність постійного струму через зразок за відсутності різниці потенціалів на зразку можлива тільки за умови відсутності опору. Остання, своєю чергою, можлива тільки за умови відсутності розсіювання носіїв заряду в зразку. Але довжина $2D$ зразків, які використовуються в експериментах з КЕХ, значно переважає довжину вільного пробігу $2D$ електронів за температур експерименту, і, відповідно, розсіювання $2D$ електронів є очевидним. Ця, на перший погляд, суперечність розв'язується так.

Відповідно до тієї ролі, яку відіграють крайові ефекти у протіканні струму в $2D$ структурі в режимі КЕХ, електрони, які переносять заряд між струмовими контактами, рухаються фактично одновимірними каналами, ширина яких близька до діаметра циклотронної орбіти електрона в сильному магнітному полі, тобто реально перетворюються з двовимірних на одновимірні. В одновимірному каналі розсіювання на домішках, яке є пружним, дуже ослаблене (див. детальніше п. 14.1). За пружного розсіювання змінюється напрям руху електрона, що в одновимірній структурі можливо тільки за умови його зміни на протилежний. Але у цьому разі така зміна неможлива, оскільки електрони, що рухаються в протилежних напрямках, у режимі КЕХ у $2D$ структурі рухаються протилежними боками зразка, а перекидання електронів під час розсіювання на макроскопічні відстані неможливе. В принципі, у цьому разі внесок у розсіювання могли би давати акустичні фонони, розсіювання на яких за наднизьких температур стає непружним, а отже, можливе без зміни напрямку руху, тільки за рахунок зміни енергії носія. Звичайно, акустичне розсіювання за температур приблизно 2 K є нехтовно малим внаслідок нехтовно малої кількості фононів у системі, але воно, тим не менше, може робити внесок у відмінність від нуля поздовжнього опору за відмінних від нуля

температур, про яку говорилося на початку цього параграфу, коли ми розглядали особливості експериментального прояву КЕХ.

Тепер звернемося до питання про скінченну ширину плато на залежності холлівської провідності від концентрації двовимірних носіїв чи індукції магнітного поля. Якщо наявність холлівського струму в зразку в режимі КЕХ забезпечують делокалізовані стани, то скінченні ширини зазначених плато забезпечують стани локалізовані. У разі підвищення концентрації двовимірних носіїв (чи зменшення магнітного поля, яке спричиняє зменшення густини делокалізованих станів на рівнях Ландау), коли рівень Фермі розміщений у проміжку між відповідними рівнями Ландау, локалізовані стани поступово заповнюються без всяких змін чисел заповнення делокалізованих станів, а отже, без зміни холлівської напруги. Тому для таких концентрацій $2D$ носіїв (чи індукції магнітного поля) холлівський кондактанс залишається постійним, а поздовжній кондактанс (якщо $T \rightarrow 0$ K) перетворюється на нуль.

Коли рівень Фермі внаслідок зміни n чи B потрапляє в наступну смугу делокалізованих станів, починається зміна чисел їхнього заповнення. Струм змінюється, виникає відмінний від нуля поздовжній опір, а на залежності холлівського опору від концентрації носіїв відбувається перехід від одного до іншого плато. Отже, локалізовані стани є якби резервуаром, завдяки якому рівень Фермі у широкому діапазоні концентрацій двовимірних носіїв може міститися між рівнями Ландау за межами смуг делокалізованих станів, що забезпечує стаке значення холлівської провідності й опору. Якщо температура скінченна, то може виникати невелика поздовжня провідність, зумовлена термічними перестрибуваннями між локалізованими станами на рівні Фермі. Схематично характер зміни холлівського і поздовжнього опору в режимі цілочислового КЕХ за послідовної зміни концентрації $2D$ носіїв у межах, за яких вони поступово заповнюють квантові стани від першого до третього рівнів Ландау у фіксованому поперечному магнітному полі, показано на рис. 12.10, δ , ϵ .

Підсумовуючи аналіз цілочислового КЕХ, можемо констатувати, що вирішальну роль у його існуванні відіграють два принципово важливі чинники:

- наявність в енергетичному спектрі двовимірних електронів енергетичних щілин між рівнями Ландау, які спричиняються квантуванням руху електронів під впливом сильного магнітного поля;

- випадкові флуктуації потенціалу у двовимірному каналі, які створюють локалізовані стани в енергетичних щілинах між рівнями Ландау.

Саме існування енергетичних щілин в енергетичному спектрі двовимірних електронів у сильному магнітному полі є причиною, чому КЕХ спостерігається у двовимірних системах, поміщених у магнітне поле, і не спостерігається за аналогічних умов у тривимірних електронних системах. В останньому випадку для електрона в магнітному полі залишається можливість вільного руху в третьому напрямку, вздовж вектора індукції магнітного поля. Це може додати будь-яку кількість енергії до енергії рівня Ландау $(i + 1/2)\hbar\omega_c$. Тому в тривимірних системах енергетичні щілини між рівнями Ландау, які виникають для напрямку, перпендикулярного до напрямку індукції магнітного поля, можуть заповнюватися електронами за рахунок квазінеперервного енергетичного спектра, що відповідає їхньому руху вздовж магнітного поля. Внаслідок цього немає підстав для виникнення фіксованої кількості носіїв, які можуть брати участь у перенесенні електричного заряду в магнітному полі за збільшення їхньої загальної кількості чи зміни індукції прикладеного поля, а відтак і для появи КЕХ.

На закінчення звернемо увагу на оригінальний підхід до трактування цілочислового КЕХ, який запропонував Р. Лафлін. У його підході значення холлівського опору $R_H = h/ie^2 = (h/e)/(ie)$ трактується як відношення кванта магнітного потоку $\Phi_0 = h/e$ до заряду електрона e помноженого на номер повністю заповненого рівня Ландау i . Це дає змогу описувати взаємодію магнітного поля з системою електронів за допомогою елементарної одиниці, якою є квант магнітного потоку. За такого підходу холлівський опір R_H , який є відношенням Φ_0 до ie , можна розглядати як дуже точну міру заряду частинки, яка переносить цей заряд, якщо подати його як $e = \Phi_0/(iR_H)$. З цього погляду квантовий ефект Холла дає прецизійний електрометр для вимірювання заряду квазічастки, яка забезпечує протікання електричного струму в двовимірних електронних системах. Для цілочислового КЕХ відношення $\Phi_0/(iR_H)$ завжди дає величину, що тотожно збігається із зарядом електрона, тобто підтверджує, що саме електрон є тим збудженням, яке переносить електричний заряд у режимі цілочислового КЕХ. У режимі дробового КЕХ це виявляється не так і саме на прикладі

дробового ефекту ми зможемо оцінити всю красу і продуктивність підходу Р. Лафліна, коли будемо розглядати пояснення можливих механізмів появи дробового КЕХ.

12.3. МЕТРОЛОГІЧНІ ЗАСТОСУВАННЯ КВАНТОВОГО ЕФЕКТУ ХОЛЛА

Значення холлівської провідності і холлівського опору в режимі цілочислового КЕХ можна подати й інакше, ніж (12.3) і (12.4), а саме:

$$\rho_H = \frac{\mu_o c}{2\alpha i} \quad i' = -1, 2, 3, \dots, \quad (12.16)$$

де $\alpha = (\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar})$ — це стала тонкої структури, яка є безрозмірною мірою взаємодії між речовиною та електромагнітним полем і лежить в основі сучасної квантової електродинаміки. Завдяки цьому найпершим практичним застосуванням цілочислового КЕХ було уточнення саме цієї важливої сталої. Піонерська робота фон Клітцинга і співавторів, де вперше повідомлялося про КЕХ і про яку йшлося вище, так і називалася “Новий метод дуже точного визначення сталої тонкої структури, що ґрунтується на вимірюванні квантованого холлівського опору”. Цей альтернативний спосіб визначення а за допомогою експерименту принципово нового типу збільшує кількість незалежних вимірів сталої тонкої структури, що повинно дати додаткову інформацію стосовно несуперечливості наших уявлень про фізичну картину світу і може привести до формування нової, точнішої системи фундаментальних констант. Так, міжнародне значення величини $\frac{1}{\alpha}$, прийняте у 1973 році, становить $\frac{1}{\alpha} = 137,03604 \pm 0,00011$. Використання квантового ефекту Холла приводить до значення 1986 року $\frac{1}{\alpha} = 137,035991 \pm 0,000008$. У межах експериментальної точності результат не залежить ні від матеріалу (Si, GaAs, InGaAs), ні від технологічного методу вирощування структур, ні від рухливості електронів. На рис. 12.11 як приклад, що підтверджує сказане, подано порівняння результатів вимірювань квантового холлівського опору, за яким визначаються α , на семи гетероструктурах на основі GaAs з різною рухливістю двовимірних носіїв заряду.

Іншим важливим практичним застосуванням цілочислового КЕХ, на можливість якого також одразу вказали фон Клітцинг і співавтори, стало його використання для отримання абсолютного еталона опору, який би залежав лише від фундаментальних констант

природи — $R_H(t) = \frac{h}{e^2} \frac{1}{\nu} = 25812,80 \Omega$. З одного боку, величина R_H яку визначають на експерименті, лежить у дуже зручному для вимірювання опору діапазоні. З іншого боку, її значення в експериментах з цілочислового КЕХ відтворюється з точністю до восьми значущих цифр. Зважаючи на це, у 1990 р. квант опору h/e^2 , що визначається з експериментів цілочислового КЕХ, був прийнятий як міжнародний еталон опору.

Водночас необхідно зазначити, що використання цілочислового КЕХ як еталона опору пов'язано з певними технічними проблемами. Зокрема, для реалізації квантового режиму в інверсійних шарах кремнію, з якими працював фон Клітцинг, необхідне магнітне поле з індукцією не менше за 15 Тл і температури, які не перевищують 2 К. Необхідність настільки сильного магнітного поля і низької температури, безперечно, обмежує можливість практичної реалізації еталона опору. На щастя, виявилось, що оскільки квантування холлівського опору є загальною властивістю $2D$ носіїв заряду, умову реалізації такого еталону можна ослабити до доступніших значень магнітних полів $B < 10$ Тл і температур $T < 4,2$ К, використовуючи двовимірні електрони гетероструктур $GaAs/AlGaAs$, ефективна маса яких приблизно втричі менша, ніж ефективна маса електронів в інверсійному шарі кремнію. Досягнення вказаних значень індукції магнітного поля і температури є порівняно простим завданням і тому не є принциповою перешкодою для реалізації практичного використання цілочислового КЕХ для створення первинного еталону опору.

Ще зручнішими для цієї мети, очевидно, можуть бути багатошарові структури $GaAs/AlGaAs$, або надгратки, що містять m ідентичних, паралельно з'єднаних двовимірних електронних шарів.

Квантований холлівський опір буде мати вигляд $R_H = \frac{h}{e^2} \frac{1}{\nu}$ і значення еталонного опору можна змінювати, змінюючи кількість шарів $GaAs/AlGaAs$. Варто зазначити, що, якщо використовувати вузькощілинні напівпровідники, то квантового режиму можна досягти за ще менших значень магнітного поля. Нині достовірно доведено наявність $2D$ електронів у структурах метал-оксид-напівпровідник або в надгратках з гетеропереходів на основі $Insb$, $InAs$, $PbTe$, $CdHgTe$ тощо.

Наприклад, для створення квантового резистора у разі використання двовимірного електронного газу в *InSb* знадобиться магнітне поле в околі всього 1 Тл.

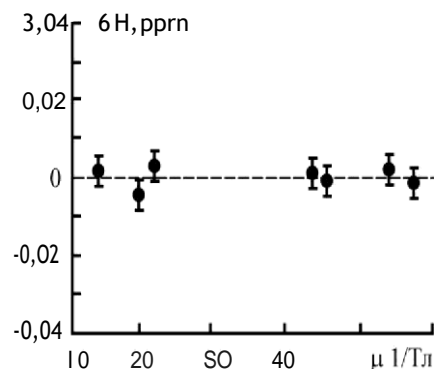


Рис. 12.11. Відмінності у квантових холлівських опорах семи гетероструктур на основі GaAs з різними рухливостями носіїв заряду p . По осі ординат — відхилення від теоретичного значення (ppm — *rad per million*, мільйонна частина). По осі абсцис - рухливість в 1/Тл (умова сильного поля $pV \gg 1$)

12.4. ДРОБОВИЙ КВАНТОВИЙ ЕФЕКТ ХОЛЛА

Як зазначив у своїй Нобелівській лекції один з авторів відкриття дробового КЕХ Г. Штермер, “дробовий квантовий ефект Холла є надзвичайно протиприродним фізичним явищем. Він означає, що багато електронів, діючи спільно, можуть створювати нову квазічастинку, заряд якої менший, ніж заряд окремого електрона. І ці заряди не просто менші за заряд електронів, що формують систему, вони точно дорівнюють $1/3$, $1/5$, $1/7$ тощо заряду електрона залежно від умов їх утворення. При цьому ми точно знаємо, що жоден з електронів системи не розпадається на складові частини”.

Дробовий КЕХ, як зазначалося, був відкритий Д. Цуї, Г. Штермером і А. Госсардом під час дослідження досконалих модульовано-легованих гетероструктур *GaAs / Al, Ga / As*. Їм вдалося встановити, що якщо високоякісний зразок з двовимірними носіями заряду, який у нульовому магнітному полі володіє високою рухливістю останніх, помістити за дуже низьких температур у дуже сильне магнітне поле, то на польовій залежності холлівського опору з'являється плато, а поздовжнього опору — глибокий мінімум за

дробового значення фактора заповнення ν нижнього рівня Ландау. Ці результати, отримані на зразку з концентрацією двовимірних електронів $n = 1,23 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ і їхньою рухливістю $9 \cdot 10^4 \text{ см}^2 / \text{В с}$, показані на рис. 12.12.

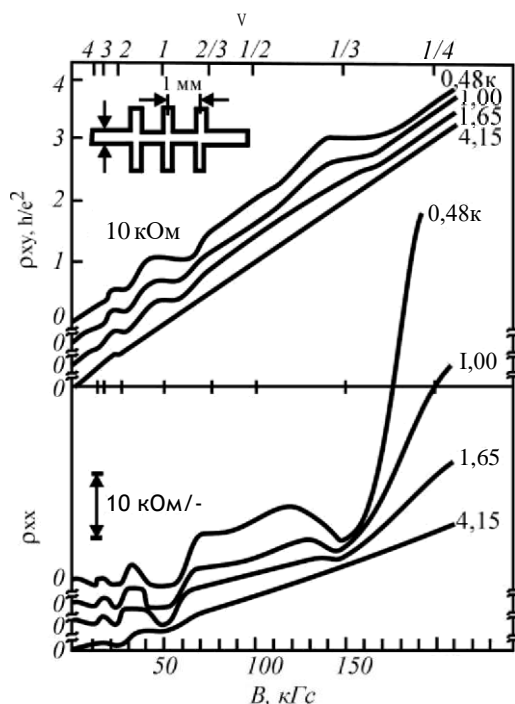


Рис. 12.12. Дробовий КЕХ за ступеня заповнення нижнього рівня Ландау $\nu = 1/3$ у тому вигляді, як його відкрили Д. Цуй, Г. Штермер і А. Госсард. (Згідно з Tsui D.C., Stormer H.L., Gossard A.C., *Phys. Rev. Letters*, 1982, 48, 1559)

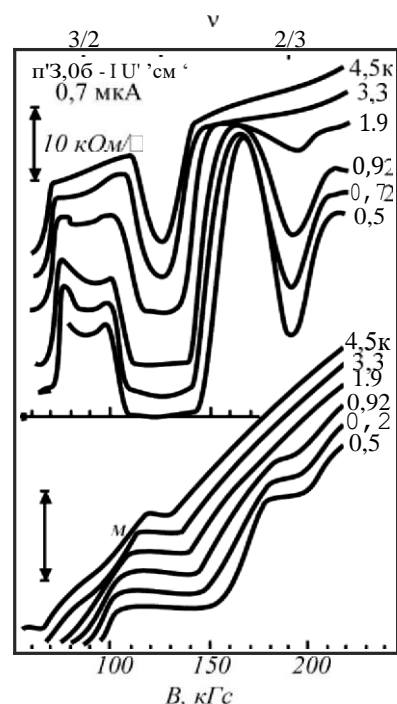


Рис. 12.33. Дробовий КЕХ за фактора заповнення нижнього рівня Ландау $\nu = 2/3$. (Згідно з Stormer H.L. et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 51, 126)

З даних, наведених на рис. 12.12, на залежності $\rho_{xx} = f(B)$ добре видно плато в області дуже сильних магнітних полів, близько 15 Тл. Це плато є особливим щодо тих, які спостерігалися раніше. По-перше, холлівський опір на ньому є набагато більшим за максимально можливе значення $R_H = h/e^* \approx 25,8 \text{ кОм}$ для цілочислового КЕХ, яке відповідає повному заповненню нижнього рівня Ландау $i = 1$. По-друге і найважливіше — числове значення холлівського опору на виявленому плато перевищує відповідне його значення для $i = 1$ в ціле число разів — рівно втричі. Отже, перше дробове значення ν фактора заповнення нижнього рівня Ландау, яке вдалося зафіксувати експериментально під час дослідження КЕХ, дорівнювало $1/3$. Наступним був виявлений дробовий КЕХ, що відповідав фактору заповнення нижнього рівня Ландау $\nu = 2/3$ (рис. 12.13). Подальші

дослідження виявили, що насправді такий ефект може спостерігатися для дуже широкого спектра значень параметра ν .

Цілочисловий КЕХ, який є проявом повного заповнення рівнів Ландау одиничними електронами, кожен з яких несе електричний заряд $-e$, не міг бути причетним до появи виявленого додаткового плато холлівського опору, оскільки за наявної у зразку концентрації двовимірних електронів у магнітних полях, сильніших за 5 Тл, ці електрони заповнювали нижній рівень Ландау вже тільки частково. Якщо дотримуватись згадуваної вище концепції КЕХ, запропонованої Р. Лафліном, і прийняти, що холлівський опір може слугувати мірою заряду частинки, яка переносить збудження у двовимірній системі в умовах сильного магнітного поля, то плато, утричі вище ніж найвище плато цілочислового КЕХ, означає виникнення в такій системі заряду $g = D_0 / (3 / 4 e^2) = e/3$. Так виникла загадка дробового заряду в режимі дробового квантового ефекту Холла. Перш ніж розглянути можливі шляхи його розгадування, узагальнимо найважливіші експериментальні результати щодо умов і результатів прояву дробового КЕХ.

З експерименту було встановлено, що для спостереження дробового КЕХ необхідне виконання цілої низки умов, які стосуються якості зразка, величини магнітного поля і температури.

Щодо величини індукції магнітного поля, для прояву дробового, як і цілочислового, КЕХ необхідно, щоби магнітне поле забезпечувало існування квантового режиму в системі 2D електронів. У поняттях часу релаксації τ умова квантування, якими вже відзначали, має вигляд $\omega_c \tau \gg 1$. Вона і визначає діапазон магнітних полів, у яких може спостерігатися дробовий КЕХ.

Вимога до температури, за якої виникає дробовий КЕХ, може бути сформульована у той спосіб, що енергія теплового розмиття не повинна перевищувати деякої характеристичної величини ϵ , яка має сенс енергетичної щільності, що відділяється у квантово сильному магнітному полі основний стан системи двовимірних електронів від збуджень, які переносять струм:

$$\epsilon \approx k T. \quad (12.17)$$

Наявність такої щільності є одним з основних припущень теорії дробового КЕХ. Про її природу ми ще поговоримо, а зараз зазначимо, що для наявних напівпровідникових матеріалів і доступних магнітних полів величина ϵ виявляється достатньо

малою. Тому для спостереження дробового КЕХ необхідні дуже низькі температури. В *GaAs*, наприклад, ефект типу 1/3 появляється, починаючи з температур порядку 1 К і нижче за магнітних полів близько 15 Тл.

Важливу роль у формуванні режиму дробового КЕХ відіграють чинники взаємодії між двовимірними електронами й ефекти безладу в 2D системі. Щоб спостерігався дробовий КЕХ, взаємодія між двовимірними електронами повинна превалювати над останніми. Кількісно цей критерій може бути записаний у вигляді співвідношення, яке вимагає, щоб енергетична щільність була більшою за середнє значення флуктуації потенціалу $\langle (\Delta V)^2 \rangle^{1/2}$, зумовленого безладом

$$\Delta \geq \langle (\Delta V)^2 \rangle^{1/2} \cong \hbar / \tau_o, \quad (12.18)$$

де τ_o фігурує як груба оцінка флуктуацій потенціалу безладу, одержана з принципу невизначеності Гейзенберга. Умова (12.18) фактично формулює вимогу до якості зразка, яка для дробового КЕХ є надзвичайно строгою. Хоча дотепер дробовий КЕХ спостерігався в різних матеріалах і структурах — у гетероструктурах і надґратках *GaAs/AlGaAs*, надґратках *InGaAs/InP*, у кремнієвих МДП-транзисторах, — найлегше цю умову задовольнити, поза сумнівом, у гетероструктурах *GaAs/AlGaAs*, у яких електронні рухливості переважають $2 \cdot 10^6$ см²/В с за низької концентрації двовимірних електронів близько $2 \cdot 10^{11}$ см⁻². З експериментів випливає, що для спостереження дробового КЕХ нижня межа якості зразків *GaAs/AlGaAs* л-типу з концентрацією $1,5 \cdot 10^{11}$ см⁻² відповідає рухливості приблизно 10^5 см²/В с. Порівнюючи, бачимо, що реальні структури *GaAs/AlGaAs* можуть забезпечувати рухливість електронів, щонайменше на порядок вищу від мінімально необхідної. Крім того, оскільки для КЕХ, як випливає з наведених вище співвідношень, істотнішим параметром є час релаксації τ , а не рухливість, яка містить додатковий множник l/m , дробовий КЕХ може спостерігатися і в матеріалах р-типу, для яких, внаслідок відмінностей в ефективних масах електронів і дірок, рухливість може бути приблизно у п'ять разів меншою, ніж для матеріалів л-типу.

Основні експериментальні результати щодо прояву дробового КЕХ можна підсумувати так:

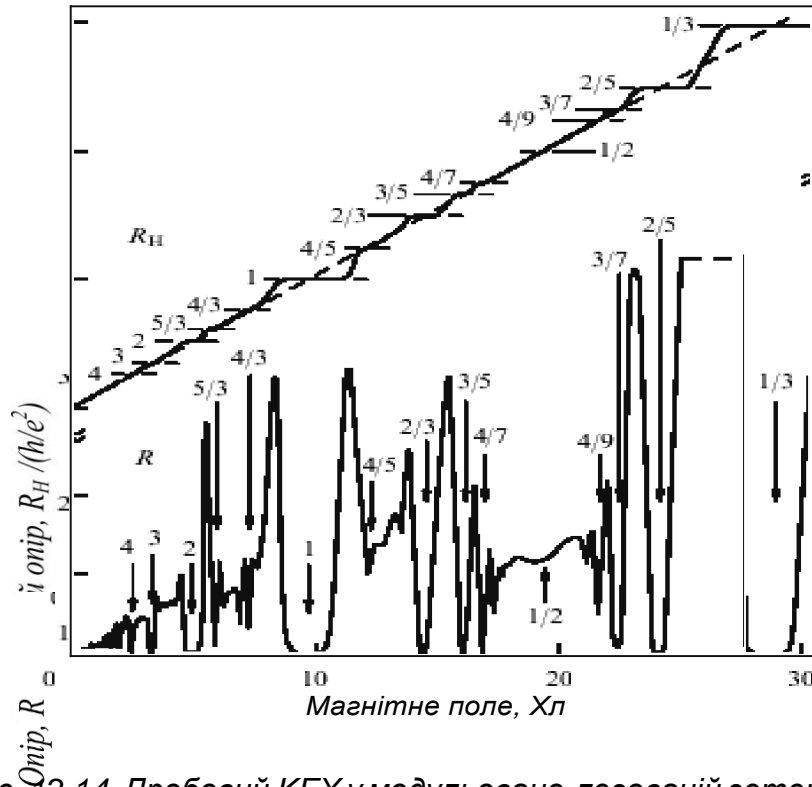


Рис. 12.14. Дробовий КЕХ у модульовано-легованій гетероструктурі GaAs / AlGaAs з надвисокою рухливістю 2D електронів. Штриховою діагональною лінією показано класичний холлівський опір.
(Згідно з Штермер Г., УФН, 170 (2000) 304)

1. Дробовий КЕХ спостерігається для низки кратних значень $\nu = p/q$, де p і q — цілі числа, причому q непарне. Спостерігалися такі дробові значення ν : $1/3, 2/3, 4/3, 5/3, 7/3, 8/3, 1/5, 2/5, 3/5, 4/5, 7/5, 8/5, 2/7, 3/7, 4/7, 10/7, 11/7, 4/9, 5/9, 13/9$ тощо, деякі з них тільки для ρ_{xx} .

Один з найкращих на сьогодні експериментальних графіків дробового КЕХ, отриманий на модульовано-легованій гетероструктурі GaAs / AlGaAs з рухливістю 2D електронів у декілька мільйонів $\text{см}^2 / \text{В с}$, показаний на рис. 12.14.

2. Виявлено дробовий КЕХ також і з парними знаменниками чисел заповнення — ν — $5/2, 5/4, 11/4, 15/4$.

3. Дробове квантування відбувається з високою точністю. Точність в околі центра холлівського плато на залежності холлівського опору від індукції магнітного поля для $\nu = 1/3$ і $2/3$ відповідала $3 \cdot 10^{-5}$, а при $\nu = 2/5$ — $2,3 \cdot 10^{-4}$.

4. Вольт-амперні характеристики $I = f(V)$ при $\nu = 1/3$ і $2/3$ лінійні до дуже малих напруг — близько 1 мкВ, що відповідають середньому електричному полю у зразку на рівні 10^{-5} В/см . Аж до таких малих

значень напруг експеримент не виявляє жодних ознак нелінійності чи пінінгу (захоплення) струмонесучих станів.

5. Температурні зміни дробового КЕХ (залежності $\rho_{xx}(T)$), що відповідають $\nu = 1/3, 2/3, 4/3$ і $5/3$, виявляють у деяких температурних інтервалах активаційні ділянки. Це є істотним аргументом на користь висновку про наявність енергетичної щілини у спектрі збуджень двовимірних електронів у режимі дробового КЕХ. Для експериментів за інших значень ν ситуація складніша, але і вона узгоджується з припущенням про існування щілини.

6. Детальне вивчення впливу збільшення безладу на енергетичну щілину для $\nu = 2/3$ вказує на можливість швидкого зменшення щілини з його зростанням і наводить на думку про існування порогового значення безладу, вище від якого ефект зникає.

Тепер зупинимось на можливих поясненнях дробового КЕХ.

Аналізуючи цілочисловий КЕХ, ми бачили, що для точного квантування холлівського опору обов'язковим чинником є передовсім наявність щілини в енергетичному спектрі двовимірних електронів у сильному магнітному полі. Є всі підстави вважати, що існування такої щілини є обов'язковим і для виникнення дробового КЕХ.

Наявність енергетичної щілини в спектрі квазічастинок завжди є результатом взаємодії. Енергетичний спектр вільного електрона, електрона, який ні з чим не взаємодіє, неперервний. Коли вільний електрон починає взаємодіяти з періодичним потенціальним полем кристала, в його енергетичному спектрі з'являються щілини – смуги заборонених енергій в зонному енергетичному спектрі електрона в кристалі. Коли на вільний електрон в кристалі накладають квантово сильне магнітне поле, в його енергетичному спектрі у зоні провідності з'являються нові щілини – щілини між квантовими рівнями Ландау. Ці щілини, спричинені взаємодією електронів з сильним магнітним полем, у разі $2D$ електронів ведуть до цілочислового КЕХ. Нові щілини в енергетичному спектрі електронів, які би вели до дробового КЕХ у дуже сильних магнітних полях, коли $2D$ електронів не вистачає, щоб заповнити квантові стани на першому рівні Ландау, повинні виникати в межах енергій цього делокалізованого рівня. Відповідно вони повинні мати іншу природу, ніж взаємодія електрона з сильним магнітним полем. Заслуга Роберта Лафліна полягає в тому, що він першим показав, що взаємодією, яка веде до появи щілини в енергетичному спектрі електронів у режимі дробового КЕХ, є міжелектронна взаємодія. Це

означає, що на відміну від цілочислового КЕХ, який має одноелектронну природу і добре пояснюється поведінкою окремого електрона в сильному магнітному полі, дробовий КЕХ є принципово багаточастинковим ефектом, ефектом електронних кореляцій — взаємоузгодженої поведінки 2D електронів у сильному магнітному полі.

Щоб зрозуміти суть і механізм виникнення електронних кореляцій в режимі дробового КЕХ, необхідно згадати, що з погляду квантової механіки електрони є принципово нерозрізнимі. Можна говорити тільки про ймовірність перебування електрона у тому чи іншому місці. В ідеальній двовимірній системі ця ймовірність абсолютно однакова по всій її площині. Магнітне поле, що пронизує таку двовимірну систему, створює у двовимірному електронному газі вихори, по одному на кожен квант магнітного потоку $\Phi_0 = \frac{h}{e} \cdot \frac{c}{B}$ вихори так само однорідно розмазані площиною, як електрони. Якщо розподіли площиною цих вихорів і 2D електронів ніяк не взаємопов'язані, то вихори розганяють електрони, статистично розподілені у площині, так, що густина електронів прямує до нуля в центрі вихору і виходить на значення середньої зовнішньої густини на його границі. У такому смислі електрон і вихор є ніби об'єктами протилежного типу: електрон є згустком заряду, а вихор — його відсутністю. Це створює сприятливі умови для узгодження їхнього взаємного розташування, яке може виявитися енергетично дуже вигідним. Виграш в енергії отримують, наприклад, у разі розміщення вихору безпосередньо на електроні. Центрований на осі вихору електрон не виноситься ним назовні, тоді як будь-який інший заряд, який центрований на осі іншого вихору, витісняється з цього й утримується ним на дистанції. У такий спосіб зменшується взаємне відштовхування електронів, що перебувають у центрі вихору, і на його периферії, а отже, зменшується енергія системи 2D електронів загалом. Сказане є справедливим для будь-якого електрона, який одночасно є і центром одного вихору, і частиною сукупності електронів, які центруються на інших вихорах, що оточують вибраний. Таке “роздвоєння” кожного електрона у квантово сильному магнітному полі приводить до виникнення кореляцій у поведінці 2D електронів як сукупності частинок, які забезпечують мінімізацію енергії електростатичного кулонівського відштовхування між ними.

Але, крім кулонівського відштовхування, є ще один важливий чинник, який впливає на взаємне розташування електронів і вихорів

у площині каналу $2D$ електронів. Це принцип Паулі. За повного заповнення нижнього рівня Ландау, коли кількість двовимірних електронів строго дорівнює кількості квантів магнітного потоку, взаємне розташування електронів і вихорів повністю визначається принципом Паулі — один електрон оточений одним вихором. Коли індукція магнітного поля зростає, кількість вихорів починає переважати кількість двовимірних електронів, у системі $2D$ електронів виникають нові можливості для взаємного розташування електронів і вихорів. Як і раніше за розміщення по одному вихору на кожному електроні принцип Паулі виконується, але залишаються невикористані вихори. У разі розміщення цих зайвих вихорів \uparrow ніж по одному на кожному електроні могла би значно зменшитися енергія електростатичної кулонівської взаємодії між електронами. Більша кількість вихорів на електроні утворює потужніше закручування і відтісняє сусідні електрони ще далі від центра, зменшуючи у такий спосіб енергію кулонівського відштовхування. Це і визначає суть механізму електрон-електронних кореляцій в системі $2D$ електронів, поміщених у сильне магнітне поле.

Описаний механізм виникнення багатоелектронних квантових станів, які сильно корелюють між собою, був запропонований Р. Лафліном, а самі стани отримали назву лафлінівських, або станів нестискуваної квантової рідини. Такий стан є рідиною, оскільки в ньому відсутній дальній порядок у розташуванні електронів. Нестискуваність же розуміють у тому смислі, що для зміни густини або фактора заповнення такого стану необхідно затратити енергію масштабу відповідної щільності, яка відділяє основний стан квантової рідини від неперервного спектра квазічастинкових збуджень.

Збудження “електрон + квант магнітного потоку” можна розглядати як новий фізичний об’єкт. Він отримав назву композитної частинки. Під час руху такої композитної частинки через двовимірну електронну рідину квант магнітного потоку діє як щит, що захищає електрон, на який посаджено вихор, від дії інших електронів. Отже, багаточастинкова задача міжелектронної взаємодії у системі двовимірних електронів у магнітному полі зводиться до одностинкової задачі композитних часток за ефективної відсутності магнітного поля — магнітне поле стало невід’ємною складовою нових збуджень, увійшовши до них у результаті захоплення електронами квантів магнітного потоку.

Захоплений $2D$ електроном квант магнітного потоку змінює природу частинки – він перетворює ферміон (електрон) на бозон (композитну частинку). Наступний квант магнітного потоку, захоплений композитною частинкою, знову змінює її природу – тепер з бозона (електрон + квант магнітного потоку) на ферміон (електрон + два кванти магнітного потоку). В результаті композитні частинки можуть бути як ферміонами, так і бозонами, залежно від кількості захоплених двовимірним електроном квантів магнітного потоку. Електрон плюс непарна кількість квантів магнітного потоку стає композитним бозоном, а електрон плюс парна кількість квантів магнітного потоку – ферміоном. Ця так звана трансмутація статистики частинок, що виникає внаслідок захоплення квантів магнітного потоку, у визначальний спосіб зв'язана з двовимірністю системи і відображає глибинний зв'язок між простором і статистикою частинок.

Дробове значення фактора заповнення нижнього рівня Ландау $\nu = 1/3$ означає, що кількість квантів потоку магнітного поля на одиницю площі втричі більша, ніж кількість електронів у двовимірній системі. Тому в двовимірній електронній рідині міститься у три рази більше вихорів, ніж носіїв. Для мінімізації електрон-електронного відштовхування кожен електрон бере на себе три вихори, що утримує інші електрони на оптимальній відстані. Це еквівалентно захопленню трьох квантів потоку магнітного поля кожним електроном і формування, у такий спосіб, композитних бозонів, які перебувають в умовах ефективної відсутності магнітного поля. Специфікою бозонів є те, що у разі прямування температури до абсолютного нуля всі вони намагаються розміститися на найнижчому із можливих енергетичному рівні. Внаслідок цього за дуже низьких температур сформовані композитні бозони зазнають бозе-конденсації. Визначальною рисою бозе-конденсату як квантової статистичної системи є те, що його основний стан відділяється від збудженого стану бозонів енергетичною щілиною. Це і є шукана щілина, яка необхідна для виникнення квантування холлівського опору і для перетворення на нуль звичайного опору за дробового ступеня заповнення рівня Ландау. Саме ж утворення плато в дробовому КЕХ відбувається, як і у разі цілочислового КЕХ, внаслідок флуктуацій потенціалу $2D$ системи і появи під їхнім впливом локалізованих станів збуджень, що переносять електричний заряд, у щілині їхнього енергетичного спектра. Тільки

тепер, у разі дробового КЕХ, ці носії заряду – це не електрони, а композитні частинки.

На кожен вихор у квантовому стані з $\nu = 1/3$ припадає рівно $1/3$ від заряду електрона. Такі вихори, вільно переміщаючись двовимірною площиною, переносять електричний заряд. Вони і є тими збудженнями з дробовим зарядом $e/3$, які виникають у режимі дробового КЕХ за фактора заповнення нижнього рівня Ландау $\nu = 1/3$.

Дробовий КЕХ, якщо $\nu = 1/5, 1/7$ тощо, з квазічастинками, що мають заряд $e/5, e/7$ і т. д., пояснюється так само, як дробовий КЕХ при $\nu = 1/3$, тобто захопленням 5, 7... квантів магнітного потоку на електрон. Аналогічно, хоча і дещо складніше, пояснюється існування й інших дробових факторів заповнення рівнів Ландау з непарним знаменником q .

Цікаво з цього погляду подивитися на цілочисловий КЕХ. Повне заповнення квантового рівня Ландау означає, що кожен $2D$ електрон захоплює рівно один квант магнітного потоку, формуючи композитні бозони. Ці бозони перебувають в умовах ефективної відсутності магнітного поля, “ліквідованого” введенням квантів магнітного потоку до складу композитних частинок. Отже, мовою композитних частинок, у режимі цілочислового КЕХ зникають рівні Ландау і щілини між ними. Зате для кожного цілочислового значення фактора заповнення i з’являється щілина, яка відділяє основний стан бозе-конденсату від збуджених станів, а, відповідно, зберігаються умови для квантування холлівського опору в системі, електричні збудження в якій переносяться тепер уже квазічастинками “електрон + один квант магнітного потоку”. Це вже корельована багаточастинкова система, в якій для зміни стану одного з її елементів потрібно затратити енергію, яка приблизно дорівнює енергетичній щілині. Внаслідок цього стає неможливим розсіювання окремих композитних частинок, а, відповідно, за низьких температур така система повинна переходити у недисипативний стан, що і пояснює прямування до нуля поздовжнього опору $2D$ зразка у квантово сильному магнітному полі за температур, близьких до абсолютного нуля, за повного заповнення рівнів Ландау $2D$ електронами.

Стани з дробовими значеннями фактора заповнення рівнів Ландау з парним знаменником істотно відрізняються від таких з непарним знаменником. Парний знаменник означає, що електрон захопив парну кількість квантів магнітного потоку, а таке збудження

– композитний ферміон. Ферміони не конденсуються у нижній енергетичний стан, а поступово заповнюють стани від найнижчого до найвищого, доки всі не розмістяться на них. Відсутність конденсації та енергетичної щільності перешкоджає появі квантованого холлівського опору в станах з парним знаменником, що добре видно, наприклад, для стану $\nu = 1/2$ з результатів, наведених на рис. 12.14. Та попри те, як зазначалося, вдалося надійно зафіксувати дробовий КЕХ також і з парними знаменниками чисел заповнення, особливо $\nu = 5/2$.

Питання про походження стану з $\nu = 5/2$, як й інших парних знаменників, до кінця не з'ясоване. Правило непарних знаменників, як ми бачили, є наслідком принципу Паулі і зв'язано з антисиметричністю багатоелектронної хвильової функції, що описує основний стан квантової рідини, який у теорії Лафліна конструюється з електронів з однаковою проекцією спіну. Але виявилось, що основний стан може бути сконструйований і з електронів з протилежними орієнтаціями спіну. Крім того, виявилось також, що процеси надщільних збуджень композитних частинок можуть відбуватися з перевертанням спіну. В таких випадках, коли з'являються додаткові ступені свободи за спіном, у режимі дробового КЕХ можуть з'являтися дробові ступені заповнення з парним знаменником.

Отже, можемо підсумувати, що існування дробового КЕХ зобов'язане електрон-електронній взаємодії, яка за певних дробових ступенів заповнення рівнів Ландау ν приводить до виникнення особливого багаточастинкового основного стану $2D$ електронів з дробовим зарядом квантових збуджень, так званих композитних частинок. Багаточастинковий основний стан системи, в якій спостерігається ідеальний дробовий КЕХ, веде себе як нестискувана квантова рідина, відстань між сусідніми електронами в якій набуває цілком конкретних значень. Основний стан композитних частинок, які несуть дробовий електричний заряд, відділений від збуджених станів енергетичною щільною. Наявність цієї щільності в сукупності з існуванням у ній локалізованих станів і спричиняє появу плато холлівського опору з дробовими факторами заповнення рівнів Ландау у високоякісних $2D$ системах за наднизьких температур у квантово сильних магнітних полях.

На закінчення зазначимо, що за піонерські роботи в експериментальних і теоретичних дослідженнях дробового

квантового ефекту Холла їхнім авторам Г.Л. Штермеру (Horst L. Stormer), Д.Ч. Цуй (Daniel C. Tsui) і Р.Б. Лафліну (Robert B. Laughlin) у 1998 р. було присуджено Нобелівську премію з фізики з формулюванням: “За відкриття нового виду квантової рідини з дробово зарядженими збудженнями”.

12.5. БАЛІСТИЧНІ 2D-КОНТАКТИ І КВАНТУВАННЯ ЇХНЬОЇ ПРОВІДНОСТІ

Ще одна специфічна особливість $2D$ систем проявляється у квантуванні їхньої макроскопічної провідності, якщо ці системи формують так званий балістичний контакт, або, як його ще називають, — точковий контакт Шарвіна, який першим теоретично запропонував таку конструкцію для дослідження поверхні Фермі провідників. *Балістичним контактом* називають структуру, що складається з двох масивних провідників, з'єднаних перемичкою, довжина якої L менша за довжину вільного пробігу електрона l_e . Схематично балістичний контакт показано на рис. 12.15.

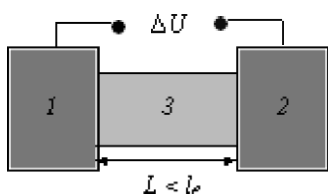


Рис. 12.15. Балістичний контакт: 1, 2 — масивні провідники; 3 — коротка перемичка довжини L , меншою за довжину вільного пробігу електрона l_e

Якщо між масивними провідниками 1 і 2 конструкції, показаної на рис. 12.15, створити різницю потенціалів ΔU , то електрон пролітатиме перемичку від одного провідника до другого, не розсіюючись. У такому його русі є певна аналогія з рухом снаряду, випущеного з гармати, через що він отримав назву балістичного. Строго кажучи, з погляду механіки означений рух електрона не є балістичним в істинному сенсі цього поняття, оскільки він відбувається не за інерцією, а під впливом постійно діючої сили з боку прикладеного до контакту електричного поля, яке прискорює електрон. Але попри те термін “балістичний” став уже загально-вживаним як для означення руху електрона у точковому контакті, так і для означення самого контакту.

Використовуючи сучасні технології, балістичний контакт без особливих проблем може бути створений у $2D$ системах, наприклад,

на гетероструктурах $GaAs$ — $AlGaAs$ завдяки високій рухливості $2D$ електронів, яка забезпечує великі значення довжини їхнього вільного пробігу, а відтак спрощує завдання виготовлення балістично короткої перемички.

Опір R двовимірного провідника завдовжки L і завширшки W визначають як

$$R = \rho \frac{L}{W}. \quad (12.19)$$

З цього співвідношення випливає, що якщо довжина $2D$ провідника L зменшується і прямує до нуля, то його опір теж повинен прямувати до нуля. Насправді він мав би перетворюватися на нуль ще до того, як довжина провідника стане нульовою — опір мав би зникати, коли довжина провідника L стане меншою за довжину вільного пробігу електрона l_e . На такому короткому відрізку шляху електрон вже не встигає розсіятися, а відтак зникає фізична причина виникнення опору його руху.

Водночас під час експериментальних досліджень $2D$ контактів, довжина перемички між якими менша за довжину вільного пробігу електрона, було встановлено, що опір такої конструкції не тільки не нульовий, а навпаки — може сягати дуже великих значень, близько десятків кілоом. Вочевидь у наявності опору немає чогось несподіваного, хіба що сама його величина. Адже опір балістичного контакту визначається як відношення прикладеної до нього різниці потенціалів ΔU до величини струму I через контакт, спричиненого цією різницею потенціалів — $R = \Delta U / I$. І якщо опір переміщенню електрона в умовах його балістичного руху перемичкою перестас чинити сама перемичка, то його продовжують чинити ті частини контакту, які ця перемичка з'єднує. Але тоді виникає запитання: “Якщо опір у структурі балістичного контакту визначається власне самими контактами, а не перемичкою між ними, то чи залишаються для балістичного контакту залежність його опору від поперечного розміру перемички такою самою, якою вона є у разі звичайного $2D$ провідника — $R = \rho L / W$?”. Експеримент показав: “Ні, не залишається!”. Зі зменшенням ширини перемички опір балістичного $2D$ контакту загалом збільшується, як для будь-яких провідників, але не плавно, як випливає з (12.19), а квантовано! Результати такого унікального експерименту, в якому квантування опору балістичного $2D$ контакту було виявлено вперше, показані на рис. 12.16.

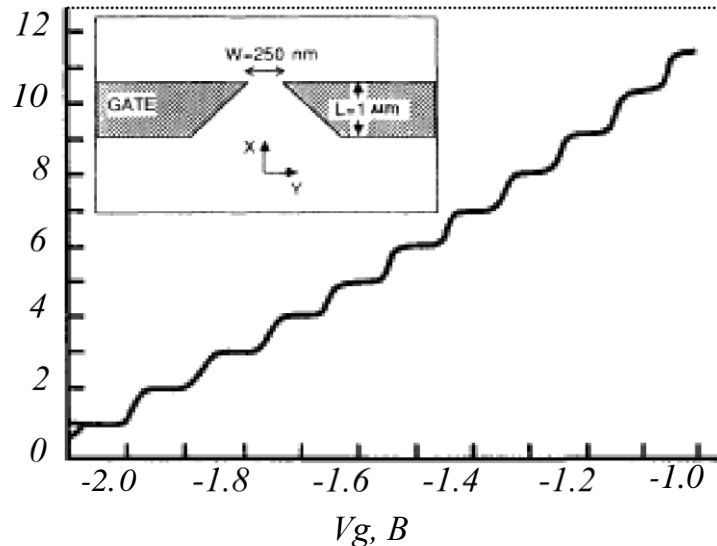


Рис. 12.16. Провідність балістичного контакту на 2D електронах гетроструктури GaAs /AlGaAs як функція напруги V_g . КОю змінювали ширину 2D каналу. $T = 0,6$ К. Вставка — схематичне зображення балістичного контакту. (Згідно з B.J. van Wees et al/ Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 848)

Схема балістичного контакту, який використовувався в експерименті, показана вставкою на рис. 12.16. Контакт був виготовлений на вирощеній методом МПЕ гетероструктурі GaAs—AlGaAs. Концентрація 2D електронів 10^{11} cm^{-2} у двовимірному каналі, сформованому на межі гетеропереходу, становила $3,56 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Їй відповідає довжина хвилі де Бройля електрона на рівні Фермі $\lambda_F = 42$ нм. Рухливість 2D електронів у структурі за температури експерименту 0,6 К дорівнювала $8,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{V s}$, їй відповідає довжина вільного пробігу $l_e = 3,5$ мкм. Для запобігання розігріву електронів електричним полем різниця потенціалів вздовж зразка не перевищувала значення $k_B T/e$. Відповідно зміна енергії електронів у поздовжньому електричному полі eV була значно меншою за їхню енергію Фермі E_F .

Щоб перевести двовимірний канал на межі гетеропереходу в режим балістичного контакту, зверху на гетероструктуру на віддалі 250 нм одна від одної були нанесені дві металеві смужки шириною 1 мкм, на які подавали негативний потенціал. Балістичний 2D контакт починав формуватися, коли негативний потенціал V_g на смужках досягав $-0,6$ В. За такого потенціалу 2D електронний газ повністю виштовхувався з-під металевих смужок. Далі електричний контакт між двома ділянками 2D провідника, розділеними цими смужками, міг здійснюватися тільки через сформовані смужками

ворота, шириною яких керували, змінюючи g . Прохід крізь ворота повністю перекривався і контакт переривався, коли потенціал на воротах сягав $-2,2$ В.

На рис. 12.16 результати експерименту показано у вигляді залежності кондуктансу балістичного $2D$ контакту $G = 1/R$ як функції потенціалу електричного поля V_g . Яким обмежували ширину $2D$ перемички, вздовж якої електрони рухаються від одного до другого $2D$ контакту. Експеримент переконливо засвідчує квантований характер зміни провідності балістичного $2D$ контакту в разі зміни ширини перемички, яка його реалізує. Величина кванта провідності, як й у випадку квантового ефекту Холла, визначається універсальними фізичними сталими — зарядом електрона і сталою Планка і для $2D$ балістичного контакту дорівнює $e^2/2h$.

А тепер спробуємо з'ясувати природу виявленого квантування. Звернемося для цього до енергетичної діаграми балістичного контакту, схематично показаної на рис. 12.17. $2D$ провідники 1 і 2, які з'єднуються $2D$ перемичкою, можна розглядати як резервуари електронів. З резервуару 1 електрони переходять у перемичку в разі протікання струму, а в резервуар 2 стікають з перемички. Ці резервуари характеризуються хімічними потенціалами μ_1 і μ_2 .

Оскільки балістичний контакт перебуває за температури, близької до 0 К, то електрони в ньому сильно вироджені. Всі енергетичні рівні, розташовані нижче за μ_1 у першому контакті й за

у другому, практично повністю зайняті електронами, а розташовані вище — вільні.

За відсутності зовнішнього електричного поля ($A_L = 0$) $\mu_1 = \mu_2$ (рис. 12.17, а). Енергія Фермі E_f відповідає значення хвильового числа $k_f - k_f^2 = k_x^2 + k_y^2$. Якщо таку структуру увімкнути в електричне коло, створивши між контактами різницю потенціалів $\Delta V = V$, то співвідношення між хімічними потенціалами контактів зміниться і набуде вигляду $\mu_1 - \mu_2 = eV$ (рис. 12.17, б). В області енергій E_f стани у лівому і правому контактах повністю заповнені. Відповідно до принципу Паулі електрони з цих станів не можуть брати участь у формуванні струму в електричному колі.

Струм у колі забезпечують лише квантові стани електронів з енергетичного інтервалу $E > \mathcal{E}'$. За таких енергій в інтервалі $E' < E < E''$ у лівому контакті є електрони, які можуть вилітати в перемичку, а в правому контакті є незайняті квантові стани, здатні прийняти ці електрони з перемички.

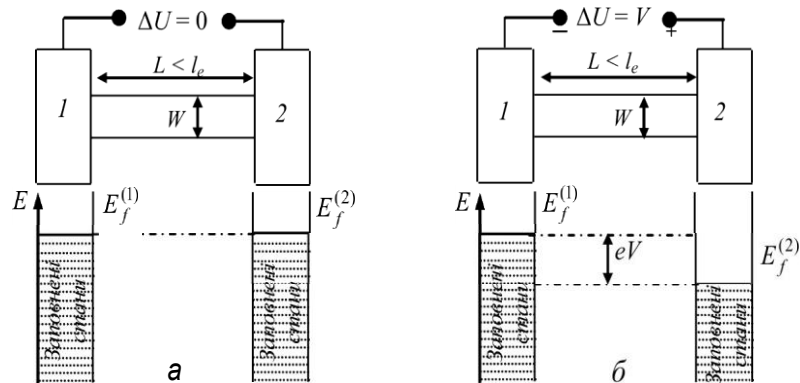


Рис. 12.17. Схематичне зображення: зверху — квантової перемички довжиною L між двома масивними провідниками (1) і (2); знизу — заповнення електронами енергетичних рівнів у провідниках при $T = 0\text{ K}$ за відсутності (а) і наявності (б) різниці потенціалів ΔU між ними

Доки перемичка широка, вона є $2D$ системою, практично ідентичною до контактів, які вона з'єднує, а складові хвильового числа k і k електронів у ній змінюються квазінеперервно, як і в контактах. Тому на межі “перемичка” — “контакт” для будь-якого електрона з контакту існує аналогічний дозволений квантовий стан у перемичці, так що всі його $2D$ електрони з діапазону енергій $\mathcal{E}^{(1)}$ —

$\mathcal{E}^{(2)}$ можуть брати і беруть участь у перенесенні заряду з лівого у правий контакт через балістичну перемичку. Схематично ці стани показані темними кружечками на рис. 12.18.

Зі зменшенням ширини перемички і за її прямування до дебройлівської довжини хвилі електрона λ_F перемичка фактично переходить зі стану квантового шару в стан квантової нитки. В результаті поперечна складова k хвильового числа електронів у перемичці починає квантуватися — енергетична $2D$ зона електронів розпадається на серію одновимірних енергетичних підзон (поперечних мод), як показано на рис. 12.18, в.

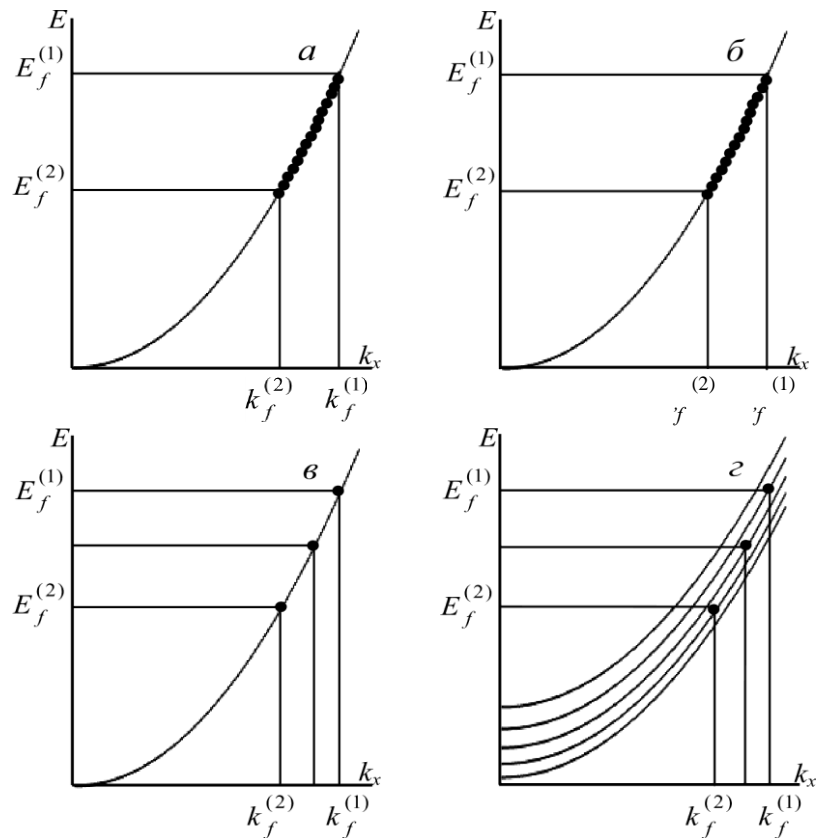


Рис. 12.18. Порівняння дисперсійних кривих $E(k_x)$ для електронів 2D складової (а, в) балістичного контакту і перемички (б, г) на межі "2D контакт" — "перемичка": б — широка 2D перемичка; г — вузька 1D перемичка. Темними кільцями схематично показані квантові стани на межі, через які 2D електрони контакту можуть переходити з контакту в перемичку (чи з перемички в контакт)

Через це на межі "контакт" — "перемичка" енергія E і хвильове число k , електрона в контакті і перемичці збігаються тепер уже не для всіх, а тільки для деяких квантових станів (E, k_x) . Як і раніше, такі стани вказані схематично кружечками на рис. 12.18, в, г.

Спільних для 2D контакту і 1D перемички станів електронів на межі "контакт" — "перемичка" буде тим менше, чим менше 1D підзон перемички поміститься в інтервалі енергій $f f^0 - f f^2$, тобто чим вужчою буде перемичка. Оскільки у 2D контакті густина станів вільних електронів не залежить від їхньої енергії, то кожна поперечна мода перемички буде переносити однакову кількість електронів між контактами. Коли така мода випадає з процесу формування струму через балістичний контакт внаслідок зменшення ширини перемички, відповідна їй порція електронів також не бере участі у цьому процесі. Так буде відбуватися кожного разу, коли одна

поперечна мода перемички відщепляється від тих, які беруть участь у перенесенні заряду в балістичному контакті. Відповідно опір балістичного контакту буде квантуватися в разі зміни у квантовому діапазоні ширини перемички $2D$ балістичного контакту. Щоб знайти цей опір, необхідно розрахувати внесок у провідність кожної $1D$ зони, виконавши усереднення за поздовжнім хвильовим числом k_x і підсумувати ці внески за всіма $1D$ зонами відповідно до квантування компоненти поперечного хвильового числа k_y .

Провідність балістичного контакту G задається:

$$G = e^2 \rho_{2D} W (\hbar / 2m) \langle |k_x| \rangle, \quad (12.20)$$

де $\rho_{2D} = m^{-1} \cdot \hbar^{-1}$ — густина станів $2D$ електронів, W — ширина балістичної перемички. Усереднення по колу Фермі поздовжнього хвильового числа k_x , ведеться за всіма дискретними значеннями поперечного хвильового числа k_y ($l = 1, 2, 3, \dots$):

$$\langle |k_x| \rangle = \frac{1}{2\pi k_f} \int d^2 k |k_x| \delta(k - k_f) \frac{2\pi}{W} \sum_{l=1}^{\infty} \delta(k_y - \frac{l\pi}{W}). \quad (12.21)$$

Інтегруючи (12.19) і підставляючи у (12.18), остаточно отримують

$$G = \sum_{l=1}^{N_c} \frac{2e^2}{h} = N_c \frac{2e^2}{h} \quad (12.22)$$

де кількість поперечних мод для перенесення заряду (одновимірних підзон перемички) N_c найбільшим цілим числом, меншим за $k_f W / \pi$.

З рівняння (12.22) випливає, що кондактанс $2D$ балістичного каналу квантується залежно від кількості поперечних мод, які забезпечують перенесення заряду через перемичку контакту, тобто залежно від ширини перемички, і величина цього кванта провідності становить $2e^2/h$, узгоджуючись з одержаними експериментальними даними. Оскільки $k_f = 2\pi/\lambda_f$, то $k_f W / \pi = 2(W/\lambda_f)$ і, відповідно, одна поперечна мода енергетичного спектра відщеплюється від провідного каналу перемички у разі зменшення її ширини W на величину $\lambda_f/2$. Звідси випливає ще один висновок — канал повинен закритися і балістичний контакт розпастися на дві ізольовані одна від одної провідні $2D$ частини, коли ширина перемички стане меншою за півдовжини хвилі де Бройля електрона на рівні Фермі. Такий результат є цілком очікуваним, зважаючи на характер хвильових функцій електрона в нескінченно глибокій потенціальній ямі.

Нагадаємо, що ці функції мають вигляд стоячих синусоїдальних хвиль з кількістю півдовжин на ширину ями, що відповідає номеру квантового рівня. Відповідно на основному, найнижчому квантовому рівні вміщається половина довжини хвилі вільного одновимірного електрона, і якщо остання зафіксована (а у реальній структурі балістичного контакту вона зафіксована концентрацією вільних 2D електронів), то провідність між складовими балістичного контакту через квантову нитку, що їх з'єднує, повинна зникнути, якщо ширина нитки стане меншою за $\hbar/2$, що і підтверджує співвідношення (12.22).

На закінчення необхідно звернути увагу на таке. Нерідко можна зустріти твердження про квантування опору одновимірних ниток у режимі балістичної провідності за зміни їхніх поперечних розмірів. Це помилкове твердження, адже, насправді, не може квантуватися опір того, що не має опору — а балістична квантова нитка не має його. Реально квантується опір балістичного контакту як цілого — структури, у якій два двовимірні провідники з'єднуються одновимірним, який електрони пролітають у балістичному режимі, не розсіюючись, а не опір квантово тонкого одновимірного провідника.

Контрольні запитання і завдання

1. Поясніть суть цілочислового і дробового квантових ефектів Холла (КЕХ).

2. Поясніть взаємозв'язок між цілочисловим КЕХ і характером тензора провідності 2D структури, поміщеної у квантово сильне магнітне поле.

3. Доведіть, що нульове значення діагональних компонентів тензора провідності 2D структури означає і нульове значення компонентів тензора питомого опору та поясніть фізичну суть цього "парадоксу".

4. Доведіть, що у структурах, розмірність яких більша або менша за два, діагональні компоненти тензорів провідності і питомого опору не можуть одночасно перетворюватися на нуль.

5. Доведіть, що у нескінченній 2D системі, діагональні компоненти тензора електропровідності якої дорівнюють нулю, струм протікає перпендикулярно до напрямку прикладеного електричного поля.

6. Поясніть роль крайових ефектів у виникненні цілочислового КЕХ.

7. Сформулюйте фізичні причини та механізми виникнення цілочислового КЕХ.

8. Охарактеризуйте чинники, які сприяють появі плато на залежності холлівської провідності від концентрації $2D$ електронів й індукції магнітного поля та збільшенню ширини плато в режимі цілочислового КЕХ.

9. Поясніть, чому ймовірності прояву цілочислового КЕХ в $2D$ системах залежить від рухливості в них двовимірних електронів, якщо холлівська провідність $2D$ системи в режимі КЕХ не залежить від жодних параметрів системи, зокрема і рухливості електронів.

10. Поясніть, яку роль відіграють домішки і дефекти кристалічної $2D$ структури у виникненні цілочислового КЕХ.

11. Поясніть суть і природу локалізації і делокалізації квантових станів рівнів Ландау $2D$ електронів та їхню роль у забезпеченні появи цілочислового КЕХ.

12. Поясніть механізм переходу від плато до плато холлівської провідності в режимі цілочислового КЕХ при зміні концентрації $2D$ електронів у фіксованому магнітному полі.

13. Поясніть механізм переходу від плато до плато холлівської провідності в режимі цілочислового КЕХ при зміні індукції магнітного поля за фіксованої концентрації $2D$ електронів.

14. Поясніть, чому в області плато холлівської провідності $2D$ системи в режимі цілочислового КЕХ поздовжній спад напруги на зразку прямує до нуля.

15. Поясніть, чому КЕХ спостерігається у $2D$ системах, поміщених у квантово сильне магнітне поле, і не спостерігається за аналогічних умов у $3D$ електронних системах.

16. Поясніть суть підходу Р. Лафліна до трактування величини холлівського опору в цілочисловому КЕХ.

17. Опишіть можливості застосування цілочислового КЕХ для потреб метрології.

18. Сформулюйте чинники, які сприяють появі дробового КЕХ.

19. Поясніть роль взаємодії між $2D$ електронами та ефектів безладу в $2D$ системі у формуванні режиму дробового КЕХ.

20. Поясніть природу обмеження температури, за якої можливе виникнення дробового КЕХ.

21. Сформулюйте суть концепції дробового заряду в режимі дробового КЕХ.
22. Поясніть, що таке композитна частинка і яка її роль у виникненні дробового КЕХ.
23. Охарактеризуйте квантову статистику композитних частинок у режимі дробового КЕХ.
24. Поясніть природу енергетичної щільності в спектрі збуджень у режимі дробового КЕХ.
25. Опишіть суть зв'язку між квантовим станом з $\nu = 1/3$ і електричним збудженням з дробовим зарядом $e/3$.
26. Поясніть суть і природу відмінностей між квантовими станами з дробовими факторами заповнення рівнів Ландау з парними і непарними знаменниками.
27. Поясніть механізм виникнення цілочислового КЕХ, виходячи з концепції існування композитних частинок.
28. Охарактеризуйте спільні і відмінні риси цілочислового й дробового квантових ефектів Холла.
29. Поясніть, що таке балістичний контакт і як залежить провідність балістичного контакту, сформованого на $2D$ структурах, від поперечних розмірів перемички контакту.
30. Поясніть суть фізичних процесів, які визначають властивості балістичних контактів.
31. Поясніть природу і механізм квантування провідності балістичного контакту, сформованого на $2D$ структурах, при зміні поперечних розмірів перемички контакту.
32. Розрахуйте максимально можливий опір балістичного контакту, сформованого на $2D$ структурах.
33. Порівняйте характер квантування холлівської провідності $2D$ структури в режимі цілочислового КЕХ і характер квантування провідності балістичного контакту, сформованого на $2D$ структурах, при зміні поперечних розмірів перемички контакту, покажіть і поясніть природу їх спільних і відмінних рис.

ВЛАСТИВОСТІ НАДГ'РАТОК

13.1. ГУСТИНА СТАНІВ У НАДГ'РАТКАХ

Енергетичний спектр надг'раток істотно анізотропний. Внаслідок цього характер руху вільних носіїв заряду перпендикулярно і паралельно до шарів надг'раток принципово різний. Паралельно до шарів надг'ратки рух вільним. Ми вважатимемо, що закон дисперсії носіїв заряду для цього випадку залишається ізотропним параболічним, як у вихідному напівпровіднику. Перпендикулярно до шарів рух носіїв може бути вільним тільки у дуже вузьких енергетичних інтервалах, що відповідають ширині енергетичних мінізон надг'ратки. Закон дисперсії вільних носіїв заряду для цього напрямку принципово непараболічний і може розглядатися як такий, що задається співвідношенням (6.14). Все сказане означає, що в тих межах значень енергії, які відповідають дозволеним енергетичним мінізонам, рух носіїв заряду необхідно розглядати як квазі-тривимірний, а, відповідно, густина станів реальної надг'ратки для цих енергетичних інтервалів повинна мати певні спільні ознаки з густиною станів для 3D систем. В енергетичних проміжках між смугами дозволених енергій мінізон надг'ратки рух носіїв заряду винятково двовимірний, а отже, густина квантових станів у цих енергетичних інтервалах не повинна залежати від енергії, як у двовимірних систем. Крім того, необхідно врахувати, що в різних енергетичних інтервалах внесок у результуючу густину станів надг'ратки робитиме різна кількість її енергетичних мінізон.

Сильна анізотропія енергетичного спектра надг'раток призводить до того, що знайти аналітичний вираз для енергетичної залежності густини станів вільних носіїв заряду в надг'ратці практично неможливо. Для того, щоб з'ясувати, як виглядає реальна енергетична залежність густини станів у надг'ратках, краще скористатися методом аналогій, використовуючи графічні побудови і рухаючись у напрямку від ідеалізованої моделі суто двовимірних мінізон надг'ратки до моделі, яка враховує їхню хоча й невелику, але скінченну ширину. Для більшої наочності подамо на одній діаграмі

не тільки енергетичну залежність густини станів $\rho(E)$, але й залежність енергії двовимірних носіїв заряду від їхнього двовимірного хвильового вектора $k_{II} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ у площині (ХОД шарів надгратки — $\mathcal{E}(k)$) (рис. 13.1).

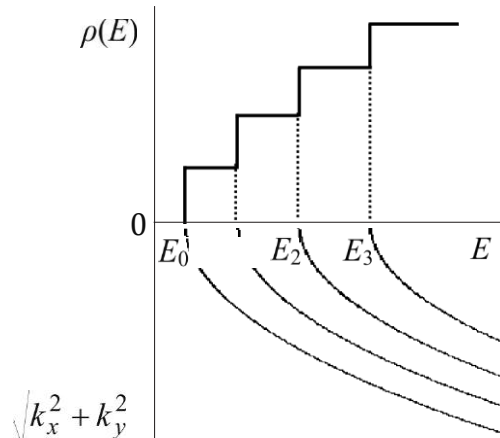


Рис. 13.1. Закон дисперсії та енергетична залежність густини станів двовимірних електронів у структурі надгратки

Оскільки у межах кожної енергетичної мінізони надгратки залежність $\mathcal{E}(k)$ ми вважаємо параболічною, то в ідеалізованому випадку суто двовимірних мінізон енергетичний розподіл густини станів $\rho(E)$ матиме східчастий характер. Східчастість залежності $\rho(E)$ спричиняється наявністю великої кількості енергетичних мінізон в енергетичному спектрі надграток. Перехід від сходинки до сходинки густини станів вільних носіїв заряду за зростання їхньої енергії відбуватиметься стрибкоподібно кожного разу, коли енергія носія досягатиме рівня дна наступної двовимірної енергетичної мінізони. В енергетичному інтервалі $E_0 < E < E_1$ Дозволених станів для електронів у надгратці немає, тому в цій області енергій густина станів дорівнює нулю. Інтервал енергій $E_0 < E < E_1$ доступний тільки для електронів основної мінізони, а отже, тільки ця двовимірна мінізона визначає густину станів усієї надгратки у цьому енергетичному інтервалі. Її внесок спричиняє появу першої сходинки у густині станів надгратки заввишки $\frac{m^*}{2\pi}$, де m^* — маса електрона у найнижчій мінізоні. Енергетичний інтервал $E_1 < E < E_2$ доступний вже як для електронів

основної, так і для першої збудженої енергетичної мінізони. Внаслідок цього до сталої густини станів основної мінізони

додається стала густина станів першої мінізони $\rho_1 = \frac{m^*}{2\pi\hbar^2}$, де m^* — маса електрона у цій мінізоні, і в сумарній густині станів надгратки з'являється нова сходинка. Так відбуватиметься щоразу під час досягнення енергією вільного електрона дна наступної мінізони J_n .

Унаслідок скінченної ширини мінізон реальна залежність E надгратки в енергетичних межах зони провідності чи валентної зони надгратки відрізнятиметься від східчастої. Оскільки i -та мінізона має скінченну ширину $2b_i$, то в енергетичному інтервалі $[E_i - b_i, E_i + b_i]$, рух електронів не двовимірний, а квазітривимірний. Тому у разі зміни енергії носіїв заряду густина квантових станів повинна змінюватися не стрибкоподібно за досягнення кожного наступного значення E_i , а плавно наростати в інтервалі енергій від $J_i - b_i$ до $E_i + b_i$ за законом тривимірного випадку:

$$\rho(E) = \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} [E - (E_i - b_i)]^{3/2} \quad (13.1)$$

Ефективна маса m^* в (13.1) буде, звичайно, не тією, яка характеризує електрон у вихідному для створення надгратки напівпровіднику, а, очевидно, більшою. Енергетичні мінізони в надгратці дуже вузькі, набагато вузьчі, ніж C і V зони вихідного напівпровідника, з яких вони формуються, а, як випливає з теорії сильного зв'язку, чим вузьчою є енергетична зона, тим більша ефективна маса носіїв заряду в ній.

Нагадаємо також, що співвідношення (13.1) є справедливим для параболічного закону дисперсії носіїв заряду $E(k)$. Оскільки для вузьких енергетичних мінізон надгратки практично увесь інтервал енергій від дна мінізони до її стелі є "робочим", то параболічне наближення не може адекватно описати залежність енергії від хвильового числа у межах усієї мінізони, що вже неодноразово зазначалося. Але воно може бути деякою мірою справедливим поблизу енергетичного мінімуму мінізони. Щоб переконатися у цьому, виразимо у параболічному наближенні ефективну масу електрона на дні основної мінізони у напрямку, перпендикулярному до шарів надгратки, через параметри L , ϵ закону дисперсії (12.9) та період надгратки d . Для цього розкладемо $\cos kd$ у ряд по k в

околі екстремуму $k \rightarrow 0$ і обмежимося першим по k відмінним від нуля членом розкладу: $\cos kd \approx 1 - \frac{k^2 d^2}{2}$. Тоді для $E(k_z)$ отримаємо

$$E_0(k_z) = E_0^0 - \Delta_0 + \frac{A_0^2 d^2}{2} = E_0^0 - \Delta_0 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2 A_0^2 d^2} \quad (13.2)$$

У результаті маємо, що якщо в околі екстремуму мінізони скористатися параболічним наближенням для закону дисперсії по k_z , то ефективна маса електрона в цьому напрямку z буде так виражатися через параметри надгратки:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{A_0^2 d^2} \quad (13.3)$$

Як бачимо, ми одержали результат, про який згадували вище — чим вужча зона дозволених енергій, тим більша ефективна маса носіїв заряду в цій зоні.

Щоб оцінити залежність ефективної маси m від хвильового числа k_z , яка обов'язково виникає у разі відмінності реального закону дисперсії $E(k)$ від параболічного, врахуємо наступний відмінний від нуля член розкладу $\cos kd$ в ряд. За такого наближення $\cos kd \approx 1 - \frac{k^2 d^2}{2} + \frac{k^4 d^4}{24}$. Тоді отримаємо:

$$E_0(k_z) \approx E_0^0 - \Delta_0 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2 A_0^2 d^2 (1 - \frac{k_z^2 d^2}{12})} \quad (13.4)$$

а ефективна маса електрона у цьому наближенні

$$m = \frac{\hbar^2}{A_0^2 d^2 (1 - \frac{k_z^2 d^2}{12})} \quad (13.5)$$

Як бачимо зі співвідношення (13.5), для того, щоб виразити для надгратки залежність $E(k_z)$ вигляді параболічного закону дисперсії, необхідно вважати, що із збільшенням хвильового числа k_z ефективна маса електрона зростає. У наближенні (13.4) повний закон дисперсії електрона в основній мінізоні можна записати так:

$$\epsilon_0(A) = \epsilon_0 - A_0 + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2} \frac{1}{A_0 d^2 (1 - \frac{k_z^2 d^2}{12})} \quad (13.6)$$

Як бачимо, це є квадратичний анізотропний закон дисперсії, для якого дві компоненти ефективної маси є однаковими $m_x = m_y$ і незалежними від хвильового числа електрона, а третя компонента m_z не збігається з першими двома і зростає зі збільшенням k_z .

Як відомо, густина станів вільних електронів за параболічного анізотропного закону дисперсії має той самий вигляд, що й у разі параболічного ізотропного закону дисперсії з заміною ефективної маси носіїв на ефективну масу густини станів m_d (ж, m_d). Тоді в наближенні закону дисперсії (13.6), використовуючи вираз (5.13), для основної мінізони провідності надгратки ми можемо записати:

$$N_0(E) = \frac{2}{3} \frac{m_d^3}{\pi^2} \sqrt{E - (E_0^0 - \Delta_0)} \quad (13.7)$$

де

$$m_d = \frac{m}{A_0 d^2 (1 - \frac{k_z^2 d^2}{12})} \quad (13.8)$$

Скористасмося співвідношеннями (13.7) і (13.8), щоб зрозуміти залежність густини станів вільних електронів від їхньої енергії. Користуючись для аналізу поняттям ефективної маси, ми повинні враховувати, що ефективна маса вільних носіїв заряду не є постійною, а швидко зростає під час наближення до вершини мінізони, стаючи максимальною за $E = E_0^0 - \Delta_0$. За *said* (край першої мінізони Бріллюена, максимум енергії електрона в основній і всіх парних мінізонах) ця маса повинна стати настільки “великою”, щоб значення енергії електрона у параболічному наближенні $A(E) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ відповідало його істинному значенню згідно із законом дисперсії для вузьких підбар’єрних мінізон (12.9). Для непарних енергетичних мінізон ситуація буде такою самою, з єдиною відмінністю — маса електрона буде мінімальною на краю першої мінізони Бріллюена і максимальною в її центрі. Залежність

ефективної маси електронів від хвильового числа у відповідний спосіб трансформуватиме вигляд кривої енергетичної залежності густини станів у надґратці від звичайної кореневої параболы $\propto \sqrt{E}$ - і $\propto E^{3/2}$ зі сталим коефіцієнтом m до такої самої параболы зі змінним коефіцієнтом m^* , який сам зростає зі збільшенням енергії носіїв заряду.

Зважаючи на сказане, неважко якісно оцінити вид залежності $\rho(E)$ надґратки — він матиме вигляд, показаний на рис. 13.2. В енергетичних інтервалах від $E_0 + \Delta_0$ до $E_1 - \Delta_1$ рух носіїв заряду суто двовимірний. Тому в цих енергетичних проміжках густина станів надґратки постійна. А у межах самих мінізон густина станів зростає зі збільшенням енергії носіїв заряду, що відображає квазітривимірний характер їхнього руху в реальних надґратках.

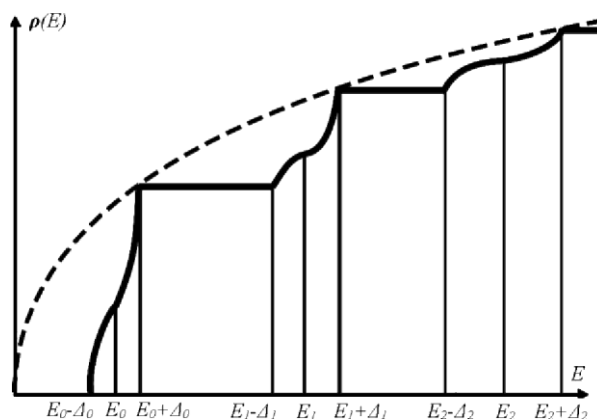


Рис. 13.2. Енергетична залежність густини електронних станів у надґратці. Штрихова лінія — густина станів у тривимірному напівпровіднику $\rho(E) \propto E^{1/2}$

На рис. 13.2 для порівняння штриховою лінією показана також енергетична залежність густини станів у тривимірному напівпровіднику. Як бачимо, із зростанням енергії електрона вплив одновимірного періодичного потенціалу надґратки на сумарну густину станів зменшується, і криві $\rho(E)$ надґратки та однорідного напівпровідника зближуються.

13.2. КОНЦЕНТРАЦІЯ ВІЛЬНИХ НОСІЇВ ЗАРЯДУ В НАДГРЯТКАХ

Концентрацію носіїв заряду в надГратках розраховують на підставі тих самих принципів і за такими самими формулами, що й в однорідному напівпровіднику. Для того, щоб розрахувати концентрацію, потрібно знати густину квантових станів електронів у надГратці і функцію розподілу електронів за енергією. Якщо зазначені характеристики відомі, концентрація електронів n може бути розрахована як:

$$n = \int p(E) f(E) dE. \quad (13.9)$$

Загалом $f_0(E)$ — це функція розподілу Фермі — Дірака:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)} \quad (13.10)$$

де E_f — енергія Фермі.

Однак кінцеві співвідношення, які описують статистичні властивості носіїв заряду в надГратках, мають інший, ніж в однорідних напівпровідниках, характер, оскільки сильна анізотропія енергетичного спектра надГраток приводить до дуже специфічного, як ми показали, вигляду функції їхньої густини станів.

Підставляючи у (13.9) функцію розподілу Фермі — Дірака (13.10), матимемо

$$n = \int \frac{p(E) dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)} \quad (13.11)$$

Подати аналітично залежність густини станів $u(E)$ надГратки від енергії, зображену на рис. 13.2, дуже важко. У зв'язку з цим розрахувати у загальному випадку інтеграл (13.11) не вдасться. Але на практиці це і не завжди потрібно. Часто важливіше знати діапазон концентрацій, для яких носії заряду будуть заповнювати тільки найнижчу мінізону енергетичного спектра надГратки, а також мати концентраційний критерій, коли під час розрахунків можна користуватися невинородженою статистикою, що значно спрощує такі розрахунки.

Очевидно, умова заповнення тільки найнижчої мінізони визначатиметься не лише концентрацією носіїв заряду в надГратці, а й температурою, оскільки теплове розмиття функції Фермі — Дірака

призводитиме до того, що навіть за загальною невисокою концентрацією носіїв заряду будуть розмиті у широкій енергетичній смузі дозволених для них енергій. Тому температурну умову заповнення носіями однієї найнижчої енергетичної мінізони можна сформулювати так:

$$n \ll n_0 \quad (13.12)$$

Концентраційний критерій заповнення тільки найнижчої мінізони можна сформулювати, враховуючи такі міркування. У разі двовимірних енергетичних мінізон загальна кількість електронних квантових станів, які припадають на енергетичний інтервал $E_1 - E_0$, що розділяє найнижчі мінізони, може бути визначена як добуток густини станів на величину цього енергетичного інтервалу $\rho(E) (E_1 - E_0)$, оскільки густина станів не залежить від енергії. Оскільки ширина найнижчої дозволеної мінізони енергій $E_1 - E_0$ набагато менша за ширину забороненої енергетичної щілини $E_1 - E_0$ між нею і першою збудженою мінізоною, то справедливою буде нерівність $2\pi \alpha \ll \rho(E) (E_1 - E_0)$, і тоді для повністю заповненої основної мінізони $n \approx \rho(E) (E_1 - E_0)$, де ρ — густина 2D носіїв. Якщо ж урахувати квазітривимірний характер носіїв заряду в мінізонах надґратки і перейти до об'ємної їхньої концентрації n , то необхідно перенормувати густина станів двовимірних електронів на одиницю об'єму надґратки з урахуванням скінченного значення її періоду d .

Для цього нормоване на одиницю площі значення густини станів n^2 потрібно поділити на величину d . Тоді шуканий критерій для концентрації набуде вигляду

$$n \ll \frac{m(E_1 - E_0)}{4\pi d} \quad (13.13)$$

Співвідношення (13.12) і (13.13) формулюють температурний і концентраційний критерії, задовольняючи які, вільні носії заряду заповнюватимуть тільки найнижчу енергетичну мінізону напівпровідникової надґратки. Якщо взяти типові для надґраток значення їхніх енергетичних і структурних параметрів $E_1 - E_0 \approx 0,1$ еВ, $d \approx 0,1$ нм, а $\alpha \approx 10^{-10}$ см, то отримасмо, що ця умова виконується практично за усіх температур аж до кімнатної, і концентрацій носіїв заряду, що не перевищують 10^{17} см⁻³.

Щоб знайти приблизний критерій невинродженості носіїв заряду в надґратці, необхідно знати хоча б приблизний вираз концентрації

носіїв заряду, яка задається (13.11). Це можна зробити, якщо газ вільних носіїв заряду вважати двовимірним. У задачах статистики електронний газ можна вважати двовимірним, якщо ширина мінізони набагато менша хоча би за один із трьох параметрів — енергію Фермі E_f , теплову енергію kT чи енергію невизначеності, спричинену розсіюванням носіїв заряду з часом релаксації τ — \hbar/τ , тобто коли виконується нерівність:

$$|\Delta_i| \ll \max\{E_f, kT, \hbar/\tau\}. \quad (13.14)$$

Співвідношення (13.14) часто є справедливим внаслідок малої ширини підбар'єрних мінізон. Його виконання дає змогу вважати вільні електрони рівномірно розподіленими по мінізоні і під час розрахунків прийняти з, - 0. Наближення з, - 0 фактично означає, що для розрахунку концентрації носіїв в одній заповненій мінізоні ми можемо для густини станів у (13.11) скористатися виразом для густини станів 2D системи, нормованої на одиницю об'єму:

$\rho(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \ln 1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)$. Тоді матимемо:

$$\frac{m}{\pi \hbar^2} \int_{E_0}^E \frac{dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)} = \frac{mkT}{\pi \hbar^2} \ln 1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right). \quad (13.15)$$

Носії заряду, як відомо, є невинродженими чи винродженими залежно від того, якою функцією розподілу вони описуються. Щоб розподіл по мінізоні міг бути описаний статистикою Максвелла — Больцмана, тобто щоб носії були невинродженими, потрібно, щоб рівень Фермі розташовувався нижче від дна основної мінізони хоча би на $5kT$. Тоді виконуватиметься співвідношення:

$$\ln 1 + \exp\left(\frac{E_f - E_0}{kT}\right) \ll 1 \quad (13.16)$$

а отже, умова невинродженості носіїв заряду в мінізоні матиме вигляд:

$$\frac{\pi \hbar^2 n d}{mkT} \ll 1 \quad (13.17)$$

З отриманого співвідношення зрозуміло, що невинродженості носіїв заряду в надГратці, як і в звичайному кристалі, сприяють мала їхня концентрація, велика ефективна маса і висока температура. За малої концентрації електронів перекриття їхніх хвильових функцій

незначне, а, відповідно, прояви квантових особливостей їхньої поведінки приглушені. За високої температури сумарна теплова енергія системи велика і, відповідно, можливі квантування енергії електронів на такому фоні є неістотними, що також приглушує квантові особливості поведінки системи. З тієї самої причини за більших мас квантові особливості проявляються слабше, оскільки квантова механіка — це механіка мікрочастинок.

У разі сильного виродження рівень Фермі розміщений у дозволений мінізон на висоті хоча би $5k_0T$ над її дном E_0 . Тепер уже

$$\ln [1 + \exp(\frac{E_f - E_0}{k_0T})] = \frac{1}{k_0T} \quad (13.18)$$

і критерій сильного виродження набуває виду:

$$n = \frac{m}{\pi \hbar^2 d} (E_f - E_0). \quad (13.19)$$

З останнього співвідношення маємо, що за сильного виродження носіїв заряду в надґратці у наближенні двовимірних мінізон рівень Фермі лінійно зростає із збільшенням концентрації носіїв:

$$E_f = E_0 + \frac{\pi \hbar^2 d}{m} n, \quad (13.20)$$

тоді як для об'ємних кристалів $E_f - E_0 \propto n^{2/3}$. Внаслідок меншої густини станів і сильнішої залежності E_f від n , ніж в об'ємних кристалах, умова сильного виродження носіїв заряду не потребує екстремально високих концентрацій носіїв заряду і низьких температур і часто реалізується в умовах експерименту.

Для того, щоб розрахувати або оцінити концентрацію вільних носіїв заряду в надґратці за (13.11) чи (13.15), необхідно знати положення рівня Фермі E_f . Для його визначення, як звичайно, використовують рівняння електронейтральності.

В області домішкової провідності, коли існує тільки один тип вільних носіїв заряду, наприклад, електрони, рівняння електро-нейтральності має вигляд

$$n = N_d^+, \quad (13.21)$$

де n — концентрація вільних електронів; N_d^+ — концентрація іонізованих донорів. Концентрація іонізованих донорів

$$n_d = N_d \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right), \quad (13.22)$$

де N_d — загальна концентрація донорів; n_d — концентрація електронів на донорних центрах. Концентрації n_d і N_d зв'язані між собою співвідношенням

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_{d0} - E_i}{kT}\right)} \quad (13.23)$$

де E_{d0} — енергія донорного рівня у кристалі. Формула (13.23) передбачає, що початок відліку енергії суміщений з дном зони провідності напівпровідника.

Щодо надгратки ситуація є аналогічною, але потребує двох застережень.

Перше застереження зводиться до того, що в надгратці енергія донорного рівня E_d повинна загалом відраховуватися від дна основної мінізони. Відповідно у двовимірному наближенні величина

E_{d0} повинна бути замінена на $E_{d0} + \Pi$, де E_i — енергія іонізації домішки.

Друге застереження полягає в тому, що енергія іонізації домішки може залежати від її положення в надгратці. Це є наслідком того, що одновимірний періодичний потенціал надгратки $U(z)$ може істотно змінювати енергію іонізації домішкового центра E_i в матеріалі надгратки. Характер цього впливу різний залежно від співвідношення між енергією E_i і зміною потенціалу надгратки bU на довжині радіуса домішкового стану r_d , який для багатьох напівпровідників досягає десятків ангстремів.

Якщо $E_i \ll bU$, то потенціал домішки фактично спотворює тільки рух носіїв в площині XOY , оскільки рух вздовж осі надгратки OZ визначається потужнішим потенціалом $U(z)$. Домішковий стан стає якби двовимірним, внаслідок чого енергія його іонізації істотно змінюється порівняно з енергією іонізації домішки у вихідному кристалі E_{i0} . Оцінки показують, що для таких найпоширеніших у кристалах домішок, як водневоподібні, вона зростає у 4 рази.

В іншому граничному випадку $E_i \gg bU$, який реалізується за достатньо плавних або малих потенціалів надгратки, енергія домішки залишається практично такою, що дорівнює E_{i0} . Однак якщо водночас

з умовою $E_i \gg bU$ виконується ще й умова $r_d \gg a$, то значення E_{i0} для домішки, яка розміщена у деякій точці простору, повинно

відраховуватися від краю зони у цій самій точці. Але оскільки край зони модулюється потенціалом надгратки, положення рівнів відносно основної мінізони буде різним. Отже, загалом необхідно враховувати можливу залежність енергії іонізації домішкового стану E , від координати z і, відповідно, різну концентрацію електронів на домішкових центрах у різних точках надгратки. Усереднене на періоді надгратки її значення буде

$$n_d = \frac{N_d}{d} \int_0^d \frac{dz}{1 + \frac{1}{2} \exp \left| \frac{E_0^0 - E_i(z) - E_f}{k T} \right|}. \quad (13.24)$$

Відповідно рівняння електронейтральності в області домішкової провідності надгратки, яке враховує можливу залежність енергії іонізації домішки від її положення в надгратці, остаточно можна записати так:

$$\frac{mk T}{zh d} \ln \left(1 + \exp \left(\frac{-E_0^0}{k T} \right) \right) = N; \quad 1 - \frac{1}{d} \int_0^d \frac{dz}{1 + \frac{1}{2} \exp \left| \frac{E_0^0 - E_i(z) - E_f}{k_o T} \right|} \quad (13.25)$$

Якщо всі характеристики надгратки відомі, числовий розв'язок цього рівняння дає змогу визначити положення рівня Фермі і його температурну залежність, а відтак і величину та температурну залежність концентрації вільних двовимірних електронів у надгратці.

13.3. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАДГРАТОК

За взаємодії електромагнітного випромінювання з кристалічною напівпровідниковою матрицею його енергія може передаватися як зв'язаним електронам валентної зони, що практично повністю заповнена електронами, так і вільним електронам зони провідності, яка порівняно з валентною зоною практично порожня. Поглинувши квант світла енергією її, електрон повинен піднятися вгору по шкалі енергій на висоту, що відповідає енергії цього кванта. Звідси випливає, що електрони валентної зони можуть поглинати тільки такі світлові кванти, енергія яких близька до ширини забороненої зони або більша за неї. Квазіімпульс електрона у квантовому стані, з якого

починається перехід, і в квантовому стані, в якому цей перехід закінчується, фактично один і той самий, оскільки квазіімпульс фотона $\hbar k$ є близький до нуля. Оскільки густина зайнятих станів валентної зони, звідки починаються міжзонні переходи, і вільних станів зони провідності, де вони закінчуються, велика, міжзонне поглинання світла дуже інтенсивне.

У межах зони провідності дозволені квантові стани розташовуються квазінеперервно. Тому енергії будь-якого кванта світла достатньо, щоб перевести електрон на вищий незайнятий енергетичний рівень. Але згідно із законом дисперсії для вільних електронів $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, щоб поглинути квант енергії $E = \hbar \omega$, електрон повинен отримати імпульс $\hbar k = 2\pi\hbar/\lambda$. Для будь-якого значення енергії фотона $\hbar \omega$ — це достатньо значна величина, яка набагато перевищує його імпульс $\hbar k$. Отже, будучи спроможним забезпечити виконання закону збереження енергії за внутрішньозонного переходу електрона під час поглинання світла, фотон водночас не здатний забезпечити виконання закону збереження імпульсу. Відповідно безпосереднє поглинання світла вільними електронами без стороннього сприяння неможливе. Для забезпечення закону збереження імпульсу за внутрішньозонного поглинання світла електроном обов'язковою є участь у взаємодії третьої квазічастинки. Такою квазічастинкою може бути дефект кристалічної структури, стороння домішка, фонон тощо, на якій вільний електрон розсіюється, отримуючи імпульс, якого йому не вистачає для переходу на вищий енергетичний рівень зони провідності.

Серед двох зазначених механізмів поглинання світла (яких насправді набагато більше) внутрішньозонне поглинання домінує в області малих енергій останнього $\hbar \omega < E_g$, за яких міжзонне поглинання світла є неможливим. За великих енергій кванта світла $\hbar \omega > E_g$ ситуація кардинально змінюється. Оскільки міжзонне поглинання світла можливе за участі у переході з нижчого на вищий енергетичний рівень двох квазічастинок (йдеться про прямозонні напівпровідники, для яких абсолютні екстремуми C і V зон містяться в одній і тій самій точці зони Бріллюена), а внутрішньозонне — трьох, оскільки концентрація електронів, зв'язаних у валентній зоні, значно

перевищує концентрацію вільних електронів у зоні провідності, то в цьому енергетичному діапазоні домінує міжзонне поглинання світла.

Для реалізації внутрішньозонного поглинання світла вільними носіями заряду принципово необхідне їхнє розсіювання на нерегулярностях кристалічної ґратки. Тому характер спектрів цього поглинання $\alpha(\omega)$ (α — коефіцієнт поглинання світла, який числово дорівнює оберненій віддалі, на якій інтенсивність світла зменшується у e разів) визначається механізмами розсіювання носіїв заряду. В області низьких частот $\omega \ll \omega_c$, де ω_c — частота зіткнень носіїв з центрами розсіювання, коефіцієнт поглинання світла вільними носіями не залежить від частоти світла. У цьому частотному діапазоні механізм розсіювання вільних носіїв заряду впливає тільки на рівень поглинання світла через значення частоти ω_c . В області високих частот, коли $\omega \gg \omega_c$, спектр поглинання світла вільними носіями заряду має вигляд степеневих функцій $\alpha \propto \omega^{-\xi}$, де показник степеня $\xi = 3/2$ за розсіювання вільних носіїв заряду на акустичних фононах, $\xi = 5/2$ — за розсіювання носіїв на оптичних фононах, $\xi = 7/2$ — за розсіювання на іонах домішок. Важливо акцентувати увагу, що у височастотному діапазоні коефіцієнт внутрішньозонного поглинання світла вільними носіями зменшується із збільшенням енергії кванта світла.

Коли йдеться про міжзонне поглинання світла, то одним із основних чинників, який його визначає, є енергетичний розподіл густини квантових станів у системі, яка поглинає світло. Чому так відбувається?

Для того, щоб фотон з енергією, більшою за ширину забороненої зони, міг бути поглинутий, потрібно, щоб стан, з якого здійснюється перехід, був зайнятий, аби фотон було чому поглинути. А стан, в який може бути здійснений перехід, повинен бути вільний, щоб електрон мав куди перейти. У зв'язку з цим характер міжзонного поглинання напряму залежить від кількості квантових станів V і C зон, задіяних у міжзонному переході, а його спектр — від виду енергетичної залежності густини станів, яка визначається вимірністю системи і законом дисперсії носіїв заряду.

У квантовій механіці коефіцієнт поглинання світла визначається як ймовірність поглинання фотона на одиничному ω_c а також доводиться, що в першому порядку теорії збурень для міжзонного переходу ця ймовірність α пропорційна до квадрата матричного

елемента взаємодії C і V зон χ_U^\wedge у точці k зони Бріллюена, в якій здійснюється міжзонний перехід, і комбінованій густині станів $I(\mathcal{Y})$ валентної зони й зони провідності, які зв'язуються міжзонним переходом на енергії L у точці k :

$$W_{CV} = \frac{2\pi}{h} |P_{cr}(k)|^2 \rho(\hbar\omega). \quad (13.26)$$

В окремо взятих валентній зоні і зоні провідності напівпровідника, як ми бачили, $I(\mathcal{L}) - \mathcal{L}^2$, якщо енергія носія заряду відраховується від екстремуму відповідної зони дозволених енергій, тому для прямозонного напівпровідника $p(+)$ - $(t - \mathcal{L}^3)^{1**}$.

Матричний елемент $\mathcal{L}(k)$ формус так звані квантово-механічні правила відбору для міжзонних переходів. Він може бути розкладений у ряд Тейлора в околі екстремальної точки k валентної зони і зони провідності:

$$*cr(+) \longrightarrow *cr(+) + a(k - k) \mathcal{L} \dots \quad (13.27)$$

Якщо в екстремальній точці $cr(*) = 0$, то в першому наближенні матричний елемент $*cr(+) = *c'(t)$ і не залежить від хвильового числа k . Такі міжзонні переходи називають дозволеними. Якщо ж в екстремумі $(t) = 0$, то у першому наближенні матричний елемент $sk(k)$ в Околі цього екстремуму може бути поданий лінійною функцією від k : $P_{cy}(L) a(k - k)$, а самі міжзонні переходи називають забороненими. Поняття забороненого переходу не означає, що в такому разі міжзонне поглинання світла напівпровідником неможливе, воно означає тільки, що такі переходи неможливі між екстремумами зон. В інших точках зони Бріллюена вони можуть відбуватися.

Підсумовуючи подані вище короткі відомості про характер міжзонного і внутрішньозонного поглинання світла у кристалах, які потрібні нам для того, щоб краще зрозуміти особливості оптичних властивостей надґраток і їхні причини, наведемо типовий вигляд спектра поглинання напівпровідника в околі його забороненої зони, що формується цими двома механізмами поглинання світла, якщо впливом інших механізмів поглинання можна знехтувати (рис. 13.3).

Зважаючи на попередні зауваження, логічно очікувати, що основні специфічні властивості оптичних спектрів поглинання надґраток будуть пов'язані зі специфікою їхнього мінізонного

енергетичного спектра та залежності густини квантових станів електронів від енергії.

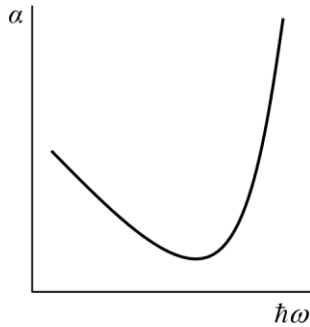
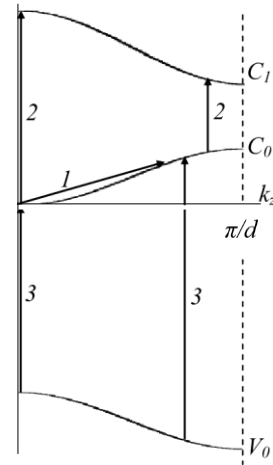


Рис. 13.3. Типовий спектр поглинання світла напівпровідником за умови, що мінізони Бріллюена надґратки він формується внутрішньозонним і можливі переходи електрона поглинанням вільними носіями заряду і в надґратці під дією світла міжзонними переходами



З погляду впливу мінізонного енергетичного спектра на оптичні властивості надґраток корисно пригадати вигляд їхньої першої мінізони Бріллюена (рис. 13.4). Структура цієї мінізони важлива у тому розумінні, що дає змогу наочно уявити ті енергетичні інтервали, в яких взаємодія носіїв заряду зі світлом буде визначатися чи їхніми переходами між квантовими станами всередині фіксованої мінізони (переходи типу 1), чи переходами між квантовими станами різних мінізон у межах зони провідності або валентної зони (переходи типу 2), чи переходами між квантовими станами, що належать V_i зонам вихідного матеріалу (переходи типу 3, рис. 13.4).

Перші дві групи процесів (переходи типу 1 і 2) формують так зване внутрішньозонне поглинання світла, зумовлене вільними носіями заряду, процеси типу 3 — міжзонне поглинання, викликане електронами, зв'язаними у валентній зоні.

ВНУТРІШНЬОЗОННІ ПЕРЕХОДИ

Внутрішньозонні переходи у надґратках — це переходи, що виникають в області енергій електромагнітного випромінювання, менших за ширину забороненої зони надґратки. Оскільки у разі поглинання світла вільними носіями енергія випромінювання

витрачається фактично на збудження високочастотних електричних струмів, а характер протікання струму в надґратці принципово різний у напрямках паралельно і перпендикулярно до її шарів, то внутрішньозонне поглинання у надґратках істотно анізотропне. Воно залежить від того, як вектор напруженості E електричного поля електромагнітної хвилі, яке збуджує високочастотний електричний струм, орієнтований щодо осі росту надґратки. Зважаючи на це, різну просторову орієнтацію вектора E електромагнітної хвилі потрібно розглядати окремо.

1. Т перпендикулярне до осі росту надґратки.

За такої орієнтації вектора напруженості електричного поля електромагнітної хвилі стосовно осі росту надґратки воно прискорює носії заряду в площині XOY . У цій площині носії заряду можуть рухатися вільно. Внаслідок цього спектр поглинання світла має типовий, притаманний вільним носіям заряду в напівпровідниках, степеневий характер $\propto (\hbar\omega)^{-1}$, де в області низьких частот $\hbar\omega \ll E_g$ показник степеня $\alpha=0$, а в області високих частот $\hbar\omega \gg E_g$ визначається механізмом розсіювання носіїв у надґратці. За значної концентрації вільних носіїв заряду в надґратці поглинання такого випромінювання буде достатньо інтенсивним, і надґратка буде практично непрозорою для складової електромагнітної хвилі, вектор напруженості електричного поля якої паралельний до площини її шарів.

2. E паралельне до осі росту надґратки.

Характер процесів, які відповідають цій просторовій орієнтації вектора напруженості електричного поля електромагнітної хвилі, принципово залежить від того, яке співвідношення між енергією кванта світла $\hbar\omega$, шириною енергетичних мінізон E_{n1} і заборонених енергетичних проміжків між ними (рис. 13.4), оскільки за такої поляризації можливі два різні види поглинання — поглинання світла вільними носіями у межах енергетичних мінізон і поглинання, зумовлене переходами між різними мінізонами у межах зони провідності чи валентної зони.

Для підбар'єрних мінізон надґратки їхня ширина, як правило, значно менша за енергетичний проміжок між мінізонами. Тому низькоенергетичне (довгохвильове) випромінювання, квант енергії $\hbar\omega \ll E_{n1}$, може спричиняти тільки внутрішньомінізонні переходи. Внутрішньомінізонне поглинання буде слабкоінтенсивним, що

пов'язано з характером оптичних переходів електрона між енергетичними рівнями мінізони. У таких процесах електрони переходять з нижчих на вищі енергетичні рівні в межах фіксованої мінізони.

За типових концентрацій вільних носіїв заряду у напівпровідникових надґратках основна мінізона буде майже повністю заповнена, збуджені мінізони — майже порожні. Внаслідок цього в основній мінізоні верхні енергетичні рівні будуть майже повністю зайняті, у результаті чого кількість станів, які міг би зайняти електрон під час переходу, зумовленого поглинанням світла, буде невеликою. У збуджених мінізонах ситуація зворотна — у них майже немає електронів, які могли би поглинати світло. Це і спричиняє незначну інтенсивність внутрішньомінізонного поглинання надґратки. Ця інтенсивність додатково знижується ще й тим, що для реалізації внутрішньомінізонного поглинання необхідна участь третьої (крім електрона і фотона) квазічастинки, яка б забезпечувала виконання під час переходу електрона з нижчого енергетичного рівня на вищий закону збереження імпульсу, а ймовірність тричастинкового процесу значно менша, ніж двочастинкового.

У разі зростання енергії світлового кванта, коли остання досягає рівня, за якого виконуються умови $t + |N^*| - 1 = (30 + \sqrt{0})$ (рис. 13.4), електромагнітне випромінювання стає спроможним викликати міжмінізонні переходи. Інтенсивність поглинання, пов'язаного з такими переходами, різко зростає щодо інтенсивності внутрішньомінізонного поглинання. По-перше, у найнижчій енергетичній мінізоні, звідки здійснюється перехід, є велика кількість електронів, здатних поглинати світло. По-друге, в першій збудженій мінізоні є багато незайнятих квантових станів, отож, електрону є куди переходити. Крім того, міжмінізонні переходи в оберненому просторі хвильових чисел можуть відбуватися практично без зміни квазіімпульсу електрона. А це означає, що для їхньої реалізації достатньо участі тільки двох, а не трьох, як у попередньому випадку, квазічастинок — електрона і фотона, внаслідок чого ймовірність процесу міжмінізонного поглинання фотона електроном різко зростає порівняно з процесом внутрішньомінізонним.

Смуга інтенсивного міжмінізонного поглинання буде продовжуватися, доки енергія кванта світла не досягне величини $\hbar \omega = (E_n - E_m) + \hbar \omega_0$ (рис. 13.4). За подальшого зростання міжмінізонні переходи електронів з основної мінізони унеможливлються,

оскільки на такій висоті над основною мінізоною для них немає дозволених квантових станів у енергетичному спектрі надґратки. Тому світло такої енергії поглинатися не буде. Це триватиме доти, доки енергія кванта світла не зросте настільки, щоб закинути електрон у наступну збуджену мінізону, переходи в яку дозволені правилами відбору. Після цього міжмінізонне поглинання повториться.

Можна показати, що у разі виконання умови двовимірності електронного газу в надґратці (13.14) спектральна залежність коефіцієнта міжмінізонного поглинання для поляризації світла паралельно до осі надґратки має вигляд

$$\alpha(\omega) = \begin{cases} \frac{4\pi n e^2 \omega}{Nc} |Z_{0i}|^2 \frac{1}{\sqrt{\Delta_{0i}^2 - (\hbar\omega - E_{0i})^2}}, & |\hbar\omega - E_{0i}| \leq |\Delta_{0i}| \\ 0, & |\hbar\omega - E_{0i}| > |\Delta_{0i}|, i=1,3,\dots \end{cases} \quad (13.28)$$

де n — концентрація вільних двовимірних носіїв заряду в надґратці; N — показник заломлення вихідного кристала; Z — матричний елемент взаємодії основної та i -тої мінізон, $Z_{0i} = Z_{i0}$, $Z_{00} = 0$.

Зі співвідношення (13.28) випливає, що в області низьких частот поглинання відмінне від нуля лише у вузьких смугах, ширина яких визначається ширинами відповідних дозволених мінізон. На краях смуг залежність $\alpha(\omega)$ повинна мати особливості. Реально розсіювання носіїв ліквідує ці особливості і коефіцієнт поглинання має мінімум всередині смуги і максимумами поблизу її країв. У результаті спектр внутрішньозонного поглинання світла вільними носіями за E , паралельного до осі росту надґратки, набуває яскраво вираженого смугастого вигляду, смуги інтенсивного поглинання в якому розділені смугами, де таке поглинання майже відсутнє (рис. 13.5).

Для правильного трактування поглинання світла у надґратках потрібно врахувати також квантово-механічні правила відбору. Для надґраток ці правила зводяться до того, що міжмінізонні переходи допускаються не між будь-якими мінізонами. Правила відбору особливо жорсткі для підбар'єрних мінізон, тобто для енергій, за яких міжмінізонний перехід розпочинається і закінчується в одній із підбар'єрних мінізон. Квантово-механічний розрахунок показує, що за таких умов дозволеними є лише переходи між станами різної

парності, тобто із основної мінізони ($i = 0$) у першу, третю і т. д., чи з першої мінізони в другу, четверту тощо.

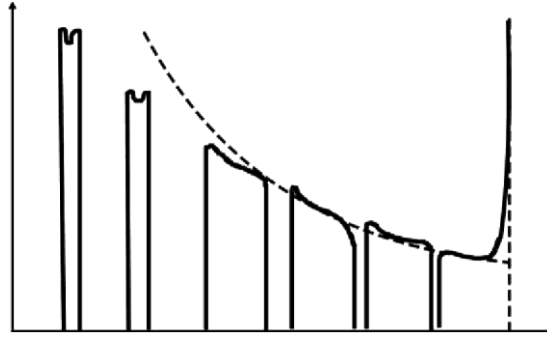


Рис. 13.5. Спектр оптичного поглинання надґратки у разі, коли вектор напруженості електричного поля електромагнітної хвилі паралельний до осі її росту. Різке зростання α з правого боку рисунка зумовлене появою власного поглинання світла. Штриховою лінією (зліва) зображено асимптотичну залежність вигляду $\alpha \sim (\Omega\tau)^{-1/2}$, притаманну поглинанню світла вільними носіями

Високочастотне випромінювання, таке, що $\hbar\omega > A - E_0$, але $\hbar\omega < A + E_0$, де A — енергетична глибина ями одновимірного періодичного потенціалу надґратки, закидає електрони в надбар'єрні мінізони. За таких умов правила відбору пом'якшуються і допускають переходи в будь-які стани, за винятком деяких вузьких областей поблизу країв мінізон. За високих частот далеко від країв смуг поглинання залежність $\alpha(k_z)$ залишається типовою для вільних носіїв заряду — $\alpha \sim \omega^{-1/2}$, як свідчить асимптотична крива на рис. 13.5.

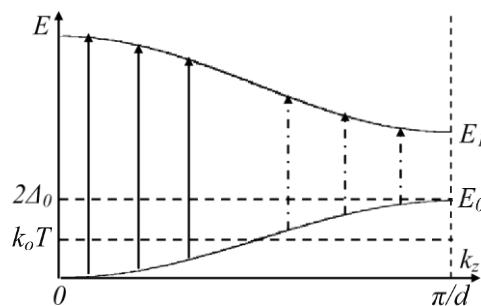


Рис. 13.6. В основній мінізоні заповнені лише стани з малими значеннями k_z , і міжмінізонні оптичні переходи, позначені пунктирними стрілками

Співвідношення (13.28) справедливе за умови двовимірності основної мінізони надґратки. Якщо ж ширина мінізони є більшою за теплову енергію koT , енергію Фермі E_f чи енергію невизначеності $\hbar\kappa$, то за теплової рівноваги носії заповнюють лише стани з малими k . Унаслідок цього світло зумовлюватиме електронні переходи не по всій мінізоні Бріллюена, а тільки поблизу її центра. Це наочно ілюструє рис. 13.6 — оптичні переходи, позначені на рисунку пунктирними стрілками, не спостерігаються. Такий характер переходів веде до звуження смуг міжмінізонного поглинання. Оскільки дисперсійні залежності $E(k)$ для підбар'єрних мінізон різної парності мають протилежну кривизну, низькочастотні смуги поглинання будуть урізані з боку низьких частот і тим сильніше, чим нижчою є температура. Смуги поглинання, що відповідають переходам у надбар'єрні мінізони, обрізуються за рахунок цього ефекту по чергову, — то з низькочастотного, то з високочастотного боку.

Як бачимо, надґратка помітно пропускає тільки електромагнітне випромінювання, поляризоване вздовж її осі, й до того ж тільки в певних частотних інтервалах. Така анізотропія поглинання електромагнітного випромінювання надґратками дає можливість використовувати їх як ефективні поляризатори світла. Положення і ширина частотних смуг пропускання визначаються характером мінізонного спектра надґратки $E(k)$. Звідси випливає, що змінюючи технологічно параметри її одновимірного потенціалу, можна створювати поляризатори електромагнітного випромінювання на різні, заздалегідь задані, спектральні діапазони.

МІЖЗОННІ ПЕРЕХОДИ

На відміну від внутрішньозонних переходів, міжзонне поглинання світла у надґратках практично не залежить від поляризації світла, як і в об'ємних напівпровідниках. Але зате у цьому разі істотного значення набуває тип надґратки — контраваріантна чи коваріантна. Це пов'язано з різним характером поділу шарів надґраток на потенціальні ями і бар'єри у контраваріантних і коваріантних їхніх різновидах і, відповідно, з різним характером формування ефективної ширини забороненої зони надґраток.

формлозмційлї *контраваріантні надґратки*. З просторової енергетичної діаграми композиційної контраваріантної надґратки (рис. 13.7) бачимо (про це йшлося вище), що заборонена зона такої надґратки є прямою в реальному просторі координат, а ширина забороненої зони надґратки більша за ширину забороненої зони вузькощілинного напівпровідника E , який формує потенціальну яму

для електронів і дірок у контраваріантній надґратці — $-\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + 0$

Тому мінімальна енергія, яка необхідна для того, щоб перевести електрон з валентної зони в зону провідності контраваріантної надґратки, більша за енергію, яка потрібна для забезпечення міжзонного переходу в об'ємному напівпровіднику. Внаслідок цього край міжзонного поглинання у контраваріантній надґратці зсувається у короткохвильову область спектра щодо краю власного поглинання вузькощілинного напівпровідника (рис. 13.7).

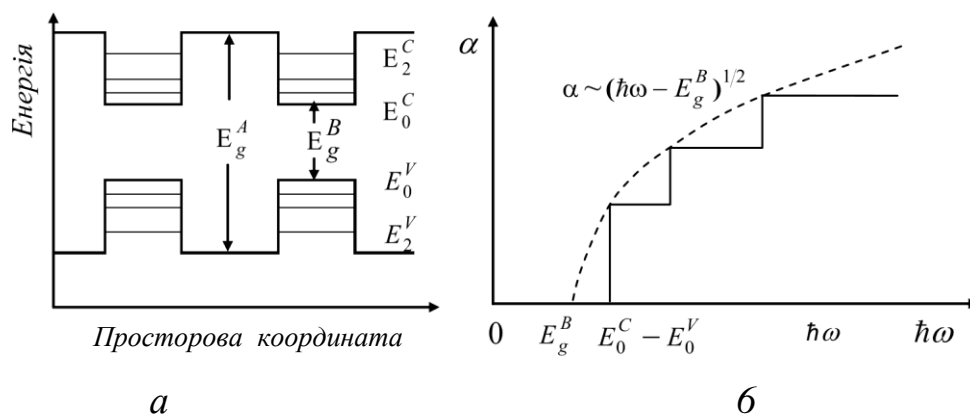


Рис. 33.7. а — просторова енергетична діаграма композиційної контраваріантної надґратки; б — край власного поглинання композиційної контраваріантної надґратки (суцільна лінія). Штриховою лінією показано край власного поглинання вузькощілинного напівпровідника, який формує потенціальні ями для електронів і дірок у надґратці. E_g^A, E_g^B — мінізони С і V зон, E_g^A, E_g^B — заборонені зони вихідних напівпровідників

Іншою специфікою міжзонного поглинання у надґратках є форма краю власного поглинання. Вона зумовлюється особливістю характеру енергетичної залежності їхньої густини станів. Найнижчі дозволені мінізони мають доволі малу ширину, тому форма л) за малих енергій близька до східчастої. Завдяки цьому, оскільки

- cr^*) $9(++)$, край власного поглинання теж має східчастий

характер. Частота слідування сходинок одної за одною визначається двома чинниками: величиною енергетичних зазорів між мінізонами та квантово-механічними правилами відбору. Розрахунок засвідчує, що у контраваріантній надгратці дозволеними є переходи між тими мінізонами V і C зон, для яких порядковий номер i та i' не змінюється, або змінюється на число, кратне двом. Інакше кажучи, за контраваріантної модуляції V і C зон можливі тільки переходи, коли $i^C = i^V$; $i^C = i^V + 2$; $i^C = i^V + 4$ тощо.

Композиційні коваріантні і леговані надгратки. В енергетичному розумінні спільною ознакою композиційних коваріантних і легованих надграток є те, що електрони і дірки в них просторово розділені між різними шарами надгратки, тобто шари, які є потенціальними ямами для електронів, є водночас потенціальними бар'єрами для дірок, і навпаки. З просторової енергетичної діаграми композиційної коваріантної надгратки (рис. 13.8, а) бачимо, що мінімальна енергія фотона $\hbar\omega$ здатна викликати міжзонний перехід у такій (або легованій) надгратці, визначається різницею енергій двовимірних мінізон E_{min} , які належать до різних шарів надгратки. У випадку, що розглядається, ефективна ширина забороненої зони надгратки менша за Λ однорідного напівпровідника. Внаслідок цього у композиційній надгратці з коваріантною модуляцією зон, так само, як у легованій надгратці, хвіст краю міжзонного поглинання зсувається у довгохвильову область спектра відносно краю власного поглинання в однорідному напівпровіднику (рис. 13.8, б).

Коли електрон, що знаходиться у мінізоні Λ шару A надгратки (рис. 13.8), поглинає квант світла енергією $\hbar\omega_{\text{min}}$ він піднімається на енергетичний рівень забороненої зони цього шару, де для нього немає дозволених квантових станів. Такі стани на цьому енергетичному рівні є ліворуч і праворуч від шару A у шарах B . Проникнути в ці шари електрон може тунелюванням. Тому міжзонний перехід у композиційній коваріантній чи легованій надгратках є непрямым у реальному просторі і реалізується двостадійним процесом — поглинанням кванта світла і тунелюванням крізь потенціальний бар'єр. Оскільки ймовірність двостадійних процесів менша, ніж одностадійних, а ймовірність тунелювання залежить від

товщини потенціального бар'єра, то за інших однакових умов міжзонне поглинання світла коваріантною надґраткою повинно бути слабшим, ніж контраваріантною.

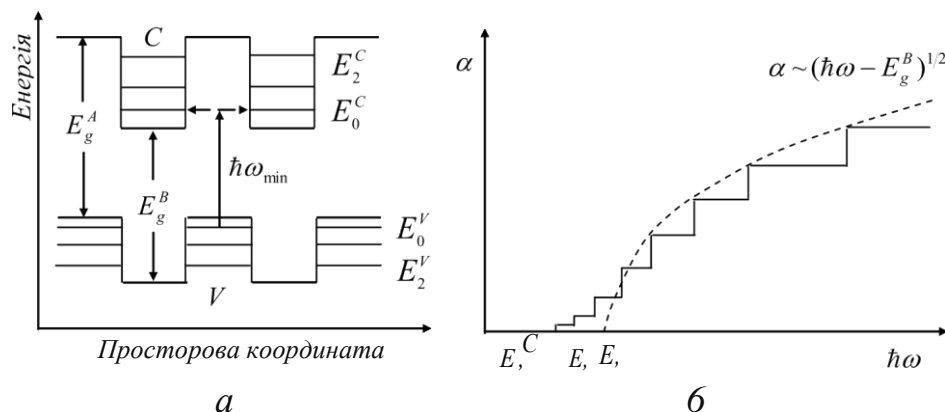


Рис. 13.8. а — просторова енергетична діаграма композиційної коваріантної надґратки; б — край власного поглинання композиційної коваріантної надґратки (суцільна лінія). Штриховою лінією показано край власного поглинання вихідного напівпровідника В. E^C, E^V — енергетичні мінізони С і V зон; E_g^A, E_g^B — заборонені зони вихідних напівпровідників. Вертикальною стрілкою ліворуч показано прямий перехід у реальному просторі на віртуальний рівень у забороненій зоні напівпровідника А, горизонтальною — тунелювання на рівень E_0 у зоні провідності напівпровідника В

Оскільки енергетична залежність густини станів у надґратці визначається двовимірністю (чи квазідвовимірністю) енергетичних мінізон і не залежить від того, чи надґратка контраваріантною чи коваріантною, легованою чи композиційною, то й зовнішній вигляд спектра поглинання коваріантної надґратки буде подібним до такого у контраваріантній надґратці, тобто буде східчастим. Проте є певні відмінності. Квантово-механічний розрахунок покаже, що правила відбору для коваріантної надґратки є менш жорсткими, ніж для контраваріантної, й уможливають переходи між будь-якими мінізонами V і C зон. Тому плато у спектрах поглинання () коваріантної надґратки повинні бути коротшими, ніж у контраваріантній надґратці, а сходинки між плато повинні частіше слідувати одна за одною.

Розглянута модель міжзонного поглинання світла надґратками є ідеалізованою, оскільки ґрунтується на припущенні про суто двовимірний характер енергетичних мінізон надґраток. Реально

мінізони мають скінченну ширину. Крім того, вони додатково розширюються за рахунок процесів зіткнення носіїв з центрами розсіювання. Це веде до того, що сходинка спектра поглинання, яка відповідає переходу в i -ту мінізону, буде розмита на величину, близьку до того параметра, який більший — b чи $\hbar\Gamma_i$. Крім зазначених чинників, східчастий характер спектра міжзонного поглинання надґраток видозмінюється під впливом квазідвовимірних екситонів. Їх наявність спричиняє появу піків екситонного поглинання за енергії, дещо менших за величину ϵ_c, ϵ_v .

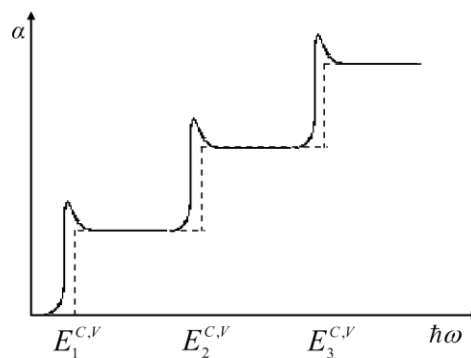


Рис. 13.9. Схематична залежність коефіцієнта міжзонного поглинання в $\hbar\omega$ в композиційних контраваріантних надґратках (суцільна лінія). Штрихова крива ілюструє модельну залежність без урахування екситонних ефектів

Модельний спектр міжзонного поглинання світла контраваріантною надґраткою з урахуванням впливу екситонного поглинання показано на рис. 13.9. У коваріантних і легуваних надґратках внаслідок непрямої в реальному просторі зонної структури ймовірність формування екситонів, а відтак і виникнення екситонного поглинання, є невисокою.

Експериментальні дослідження підтверджують теоретичні передбачення щодо поведінки спектрів поглинання надґраток — спостерігається і східчаста структура спектрів, й екситонні піки. На прикладі надґраток $\text{GaAs} - \text{AlGaAs}$ це ілюструють результати, наведені на рис. 13.10.

Положення екситонних піків поглинання надґратки на шкалі енергій залежить від її періоду — в разі зменшення періоду надґратки піки екситонного поглинання зміщуються у високоенергетичну область спектра. Фізично так відбувається тому, що за зменшення

періоду надгратки настане момент, коли ширина потенціальної ями (товщина шару GaAs) зрівнюється або стає меншою за борівський радіус екситона в кристалі GaAs. Це веде до просторового обмеження хвильової функції екситона, який стає все $\sim \frac{1}{\sqrt{d}}$ двовимірним. Результатом такого обмеження є істотне зростання енергії зв'язку екситона, внаслідок чого екситонні піки і зміщуються вгору на шкалі енергій у разі звуження шарів надгратки.

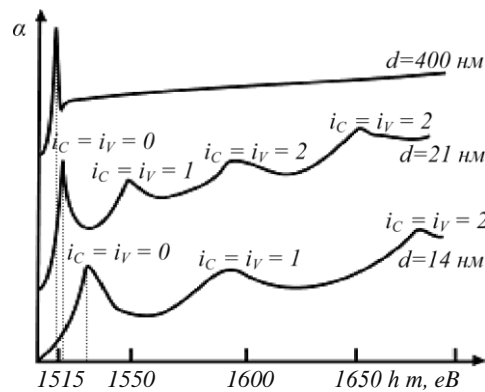


Рис. 13.10. Експериментальний спектр міжзонного поглинання надгратки: GaAs — Al_{0.2}Ga_{0.8}As при 2 К; d — період надгратки. (Згідно з Dingle R., Wiegmann W., Henry C.H. Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 827)

13.4. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ НАДГРАТОК

Як і для звичайного кристала, основними чинниками, які визначають електропровідність надгратки, є закон дисперсії, густина квантових станів та розсіювання вільних носіїв заряду. Оскільки енергетичний спектр надгратки різко анізотропний, такий самий анізотропний характер має й електропровідність надгратки — характер руху носіїв заряду паралельно і перпендикулярно до шарів надгратки є істотно різним. Під час руху у напрямку k_{ii} — $k_i + k_y j$ паралельно до площини шарів надгратки вільні носії заряду завжди залишаються поблизу енергетичного мінімуму широкіх у цьому напрямку мінізони провідності чи валентної мінізони, де добрим наближенням для закону дисперсії залишається параболічне — $\mathcal{E}(k) = k^2 / 2m^*$. Тому для цього напрямку немає ніяких принципових

особливостей у поведінці електропровідності надґратки щодо електропровідності звичайних тонких квантово-розмірних плівок.

Для напрямку, перпендикулярного до площини шарів надґратки, ситуація принципово інша. У цьому напрямку електропровідність надґратки формують вузькі підбар'єрні мінізони, закон дисперсії для яких істотно непараболічний – $E(k) \approx E_i^0 \pm \hbar v_i \cos kd$. Відтак і характер електропровідності такої зони істотно змінюється. Внаслідок вузькості підбар'єрних мінізон важливого значення набуває співвідношення їхньої ширини з величиною невизначеності енергії, спричиненою процесами розсіювання. Якщо $\Delta E_i \approx \hbar / \tau$, то можна говорити про різний внесок різних енергетичних рівнів носіїв заряду в межах мінізони у фізичні процеси, внаслідок чого рух носіїв вздовж осі надґратки можна розглядати у класичному наближенні. Реально це означає, що електропровідність може бути розрахована у наближенні класичного рівняння Больцмана. Якщо ж справедливою є зворотна нерівність $\Delta E_i \gg \hbar / \tau$, то енергетичні рівні носіїв заряду в межах мінізони стають нерозрізними і заряд переноситься електронними переходами між окремими зонами, які вироджені майже в рівні. У зв'язку з цим електропровідність являє собою абсолютно неklasичне явище і тому вимагає винятково квантово-механічного розгляду.

Наявність в енергетичному спектрі надґраток неперервної компоненти, зв'язаної з вільним рухом в площині XOY , веде до того, що існують квантові стани електронів у надґратках, які належать різним енергетичним мінізонам, але мають одну і ту саму енергію. Тому електрони з енергією $E = E_i$ навіть за пружного (зі збереженням енергії) розсіювання можуть здійснювати міжмінізонні переходи. Під час розрахунку кінетичних коефіцієнтів такі переходи потрібно враховувати поряд з переходами внутрішньомінізонними. Водночас за реальних концентрацій носіїв заряду в надґратці, які становлять приблизно $10^{15} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$, у формуванні її властивостей бере участь насамперед тільки основна, найнижча мінізона. Через це її внесок в електропровідність надґратки є визначальним. Надалі розглянемо випадок, коли заповнена лише одна, основна енергетична мінізона. Це означає, що електрони з енергією $E = E_1$ відсутні і тому пружне міжмінізонне розсіювання носіїв заряду неможливе.

Для розрахунку електропровідності вздовж осі надґратки o_z у слабких електричних полях, коли виконується закон Ома, у класичному наближенні $\hbar \omega \ll k_B T$ використовують звичайне рівняння Больцмана:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{e}{\hbar} (\Delta_k f, E) + f \frac{1}{\tau(k)} = 0, \quad (13.29)$$

де f — нерівноважна; f — рівноважна функція розподілу Фермі.

Підхід до розв'язання рівняння Больцмана для надґратки по відношенню до тривимірних кристалів має певну специфіку. Передовсім, оскільки закони дисперсії носіїв заряду, що рухаються паралельно і перпендикулярно до осі надґратки, принципово різні, немає підстав очікувати, що час релаксації носіїв у надґратці, як у звичайних напівпровідниках, залежить тільки від енергії носія. Загалом він повинен бути функцією двох незалежних аргументів — енергії в площині XOY , і компоненти хвильового числа k_z . Як і будь-яка інша фізична величина в надґратці, час релаксації $\tau(k)$ є періодичною функцією k_z з періодом $2\pi/d$. Крім того, внаслідок особливого характеру густини станів у надґратках величина відрізняється від часу релаксації однорідного напівпровідника за того самого механізму розсіювання, причому, як показує розрахунок,

з урахуванням усіх вищезазначених особливостей у наближенні пружного розсіювання у разі нехтування залежністю часу релаксації носіїв заряду τ від їхнього хвильового числа k і за припущення, що концентрація N носіїв заряду в надґратці така, що є заповненою тільки одна, найнижча мінізона, розрахунок дає такий вираз для питомої електропровідності надґратки вздовж її осі:

$$\sigma_{zz} = \frac{e^2 m \Delta^2 \tau d}{2\pi \hbar^4} \cdot \frac{1 - \exp(-\frac{nd\hbar}{mkT})}{\frac{nd\hbar}{mkT}} \quad (13.30)$$

Як бачимо, електропровідність вздовж осі надґратки z для вузьких підбар'єрних мінізон принципово залежить від їхньої ширини і прямує до нуля, коли мінізона звужується до нуля. Це відображає той факт, що квазівільний рух у межах мінізони можливий тільки за умови, що вона має відмінну від нуля ширину.

У протилежному випадку мінізона вироджується у дискретний рівень, і реакція надґратки на прикладене вздовж її осі електричне

поле буде зводитися не до переміщення електронів у реальному просторі, а до їхніх переходів між дискретними енергетичними рівнями.

Цікаво також, що електропровідність по підбар'сних мінізонах зменшується із підвищенням температури, причому це зменшення відбувається за законом експоненти. Справді, з підвищенням температури експонента у виразі (13.30) прямує до одиниці, відтак вираз у квадратних дужках прямує до нуля, а, отже, до нуля прямує і „ (звичайно, реальний характер температурної залежності „ можуть дещо видозмінити можливі залежності від температури концентрації вільних носіїв заряду ρ і часу релаксації τ , які також визначають величину σ).

Фізична причина зменшення електропровідності „ надг'ратки з підвищенням температури полягає в тому, що останнє зумовлює більш рівномірний розподіл носіїв заряду мінізоною. Таке вирівнювання зменшує середній струм, що тече в надгратці. Це, своєю чергою, є наслідком специфічної ознаки явища перенесення у вузьких енергетичних зонах — їхньої залежності від ступеня заповнення зон. Зокрема, за рівномірного заповнення вузької зони густина струму, який переносять носії такої зони, дорівнює нулю. Останнє зумовлюється тим, що кривизна зони дозволених енергій поблизу мінімуму і максимуму, яка визначає ефективну масу носіїв заряду, має протилежний знак, а отже, протилежний знак має і ефективна маса електронів у мінімумі і максимумі зони провідності. Оскільки у вузьких енергетичних зонах практично усі стани зони провідності першої мінізони Бріллюєна беруть участь у перенесенні струму (у разі широких енергетичних зон участь у цьому процесі беруть тільки стани, близькі до мінімуму C зони), то електрони у станах поблизу мінімуму і максимуму зони в одному і тому самому електричному полі прискорюються у протилежних напрямках і за рівномірного заповнення вузької зони взаємно компенсують внесок один одного в електричний струм, унаслідок чого усереднене значення останнього і дорівнює нулю.

Коли температура зростає настільки, що теплова енергія $k_B T$ досягне того самого порядку, що й енергетичний зазор між мінізонами $E_1 - E_I$, формула (13.30) втратить чинність. За таких температур почнеться зростання електропровідності надг'ратки за

рахунок закидання носіїв у вищі мінізони, які характеризуються вищою рухливістю носіїв внаслідок своєї більшої ширини.

За умови невинродженості носіїв заряду (13.17) співвідношення (13.30) спрощується і набуває вигляду

$$\sigma_{zz} \cong \frac{e^2 \Delta^2 d^2 \tau}{2 \hbar^2 k_B T} n, \quad (13.31)$$

тобто електропровідність зростає пропорційно до концентрації носіїв заряду.

Якщо справедлива нерівність, зворотна до (13.17), тобто носії заряду сильно вироджені, то співвідношення (13.30) набуває вигляду

$$\sigma_{zz} = \frac{e^2 m b^2 d z}{2 \pi \hbar^4}. \quad (13.32)$$

й електропровідність надгратки вздовж її осі від концентрації вільних носіїв заряду не залежить.

13.5. ВОЛЬТ-АМПЕРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАДГРАТОК

Вольт-амперна характеристика (ВАХ) надгратки — це залежність сили струму, який тече через надгратку, від прикладеної до неї напруги $I = f(U)$, або залежність густини струму від напруженості прикладеного електричного поля $I = f(E)$. Як і багато інших фізичних характеристик надграток, їхні ВАХ істотно анізотропні і залежать від того, паралельно чи перпендикулярно до шарів надгратки накладено зовнішнє електричне поле.

Коли електричне поле E накладено паралельно до шарів надгратки, електрони поведуть себе, як вільні, і ВАХ надгратки не має жодних специфічних особливостей — у не надто сильних електричних полях, які не викликають розігрівання електронного газу, вона описується звичайним законом Ома: $I = E$.

Коли електричне поле E накладено перпендикулярно до шарів надгратки, ситуація кардинально змінюється. Починає проявлятися те, що надгратка є резонансно-тунельною структурою з великою кількістю потенціальних бар'єрів, розділених потенціальними ямами

квантових розмірів. А резонансно-тунельним структурам, як ми уже зазначали в п. 2.8, притаманні ВАХ зі спадними ділянками, на яких диференційний опір $R_d = dV/dI$ є від'ємним. Загалом, для такої геометрії електричного поля, коли його напруженість змінюється у широкому діапазоні значень, ВАХ над'їратки стає немонотонною – на ній з'являються спадні N -подібні ділянки. Власне такі N -подібні ВАХ є однією з найважливіших у прикладному аспекті характеристик над'їраток і одним з найпотужніших стимулів для розроблення і досліджень цих штучних структур, оскільки наявність спадних ділянок ВАХ дає змогу використовувати над'їратки як ефективні підсилювачі або генератори електромагнітних хвиль, поляризованих у напрямку осі над'їратки.

Теорія передбачає два типи спадних ділянок на ВАХ над'їраток, які лежать у різних діапазонах значень напруженості електричного поля і для реалізації яких необхідні різні зовнішні умови. Для того, щоб з'ясувати характер ВАХ над'їраток, розглянемо особливості руху електронів у них під впливом електричного поля.

Нагадаємо насамперед відомий результат, який зводиться до того, що під час накладання на кристал однорідного електричного поля напруженості E виникає ефект Штарка – зони дозволених енергій електрона у кристалі розділяються на сукупність еквідистантних рівнів, відстань між якими дорівнює eEa , де a – параметр кристалічної ґратки у напрямку E . Цю відстань прийнято називати штарківською енергією електрона в кристалі й позначати $\hbar\omega$. Відповідну їй частоту ω називають штарківською частотою електрона в кристалі і визначають співвідношенням $\omega = eEa/\hbar$.

У природних кристалічних структурах період ґратки становить величину у декілька одиниць ангстремів, тому в реально доступних електричних полях розщеплення енергетичних рівнів eEa є дуже малим порівняно з тепловою енергією носіїв заряду $k_B T$ і ефект Штарка здебільшого себе не проявляє. Справді, для того, щоб розщеплення квазінеперервної смуги дозволених значень енергії зони провідності на дискретні енергетичні рівні Штарка в електричному полі перевищило їхнє теплове розмиття, наприклад, за порівняно легкодоступної температури рідкого гелію $4,2\text{ K}$ і “середньостатистичного” значення параметра кристалічної ґратки напівпровідників $a = 5\text{ Å}$, необхідно, щоб E перевищувало щонайменше $8 \cdot 10^5\text{ V/cm}$. Як бачимо, поле повинно бути дуже сильним. А за

звичайних температур, близьких до кімнатної, це значення E повинно бути ще на два порядки більшим.

Ситуація принципово змінюється у штучних періодичних структурах типу надґратки, період d яких лежить у межах від сотень до тисяч ангстремів. Для таких структур електричне поле, під час накладання якого ефект Штарка може реально себе проявити, буде на два — три порядки нижчим. Штарківська частота електрона в надґратці о у цьому разі визначається співвідношенням $= \omega/6$.

Крім того, що накладання електричного поля паралельно до осі росту надґратки може спричиняти відчутну дискретизацію електронного спектра енергетичних мінізон надґратки, воно може також і руйнувати його мінізонний характер. Справді, мінізонний характер енергетичного спектра надґратки є наслідком періодичності її штучного одновимірного потенціалу, який задовольняє умову $X(z) = X(z+d)$, де d — період одновимірного потенціалу надґратки. Під час накладання електричного поля на надґратку з'являється одновимірна, неперіодична, лінійна по координаті добавка до потенціальної енергії електрона eEz . Це означає, що в електричному полі результуюче одновимірне потенціальне поле надґратки у напрямку осі її росту $\Gamma(z)$ набуває вигляду

$$K(z) = V(z) + eEz. \quad (13.33)$$

Воно перестас бути періодичним, оскільки порушиться умова періодичності по потенціальній енергії електрона:

$$K(z+d) = V(z+d) + eE(z+d) = V(z) + eEz + eEd = K(z) + eEd. \quad (13.34)$$

Як зрозуміло з останнього співвідношення, за зміни координати на величину періоду надґратки, тобто під час переходу від однієї до іншої потенціальної ями, які формують надґратку, потенціальна енергія електрона змінюється на величину eEd , яка збігається з величиною штарківської енергії електрона в надґратці. Інакше кажучи, унаслідок накладання зовнішнього електричного поля виникає енергетичний розбаланс між сусідніми потенціальними ямами надґратки, величина якого визначається напруженістю прикладеного поля і періодом надґратки.

До яких наслідків може привести поява такого розбалансу енергії мінізон надґратки в електричному полі? Відповідь залежить від того, яким є співвідношення між величиною розбалансу eEd і шириною мінізони Δ . Ситуацію пояснює рис. 13.11.

Доки виконується умова слабкого електричного поля $eEd < \hbar v$ ширина мінізони переважає розбаланс сусідніх мінізон, зберігається більше чи менше перекриття енергій мінізон сусідніх потенціальних ям надґратки. Завдяки цьому зберігається можливість резонансного тунелювання електронів між шарами надґратки, а отже, згідно з принципом Паулі, енергетичні рівні сусідніх квантових ям будуть розщеплятися у мінізони, як і за відсутності зовнішнього електричного поля.

Коли ж напруженість зовнішнього електричного поля стає настільки великою, що справедливою стає зворотна нерівність $eEd > \hbar v$, розбаланс енергії сусідніх потенціальних ям перевищує ширину енергетичних мінізон.

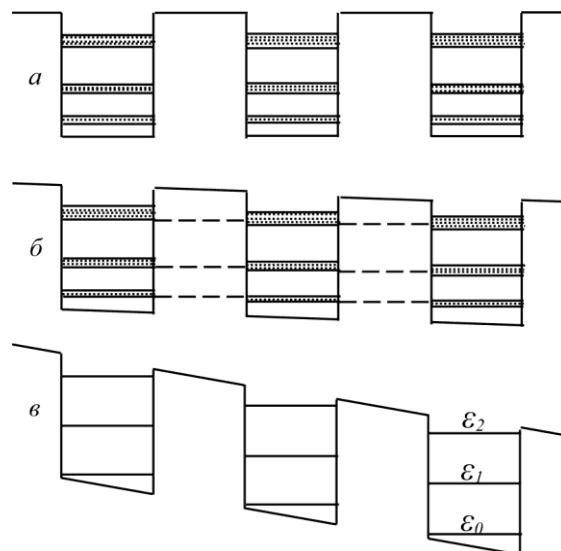


Рис. 13.11. Енергетичний спектр надґратки в електричному полі різної напруженості: а – $E = 0$; б – $E < \hbar v / ed$; в – $E > \hbar v / ed$

За таких умов зникає можливість резонансного тунелювання електронів між шарами надґратки, а отже, зникає фізична причина для розщеплення дискретних рівнів на мінізони. У таких електричних полях мінізонний спектр надґратки трансформуються у дискретний — хвильові функції електронів локалізуються у межах одного вузла, а енергетичний спектр надґратки являє собою сукупність потенціальних ям, рознесених по енергіях на величину eEd , кожна з яких має систему дискретних рівнів. Необхідно акцентувати також на тому, що в електричному полі не тільки порушується умова періодичності одновимірного потенціалу надґратки, але й змінюється форма ями. Останнє, як ми знаємо, впливає на характер взаємного

розташування квантових рівнів електрона в ямі. Тому значення γ залежать від напруженості електричного поля (рис. 13.11).

Розглянемо спочатку ситуацію, за якої мінізонна енергетична структура надґратки залишається справедливою, тобто коли $b \gg l|z|, eEd$. У такому разі ситуація є квазікласичною і розраховувати густину струму j можна у наближенні рівняння Больцмана. Аналітичний вигляд ВАХ надґратки вдасться отримати, якщо основна мінізона є настільки вузькою (нагадаємо, що ми розглядаємо внесок у провідність тільки від найнижчої мінізони провідності), що виконується нерівність $b \ll eT$, а носії заряду описуються невинерованою статистикою. Тоді

$$j = \frac{\pi e^2 f_{i0} d^2 \tau}{23^2} \frac{E}{\left(\frac{eEdz}{2}^2 + 1 \right)} \quad (13.35)$$

Привертас увагу той факт, що у наведеному виразі для ВАХ надґратки напруженість електричного поля входить як у чисельник, так і в знаменник, і до того ж у різних степенях. А це означає, що на залежності густини струму від напруженості, прикладеного вздовж осі росту надґратки електричного поля існує екстремум. Значення E , за якого j досягає максимального значення, можна визначити з умови рівності нулю першої похідної dj/dE . У результаті знаходимо, що

$$E = E_{\max} = \frac{\hbar}{ed\tau}. \quad (13.36)$$

Останнє співвідношення можна переписати як

$$eE_{\max}d \equiv \hbar\Omega_{\max} = \frac{\hbar}{\tau}. \quad (13.37)$$

Отже, доходимо висновку, що в діапазоні електричних полів $eEd < b$, які не руйнують мінізонного характеру надґратки, її ВАХ має немонотонний характер з максимумом на залежності j від E . В електричному полі, штарківська енергія $\hbar\Omega_{\max}$ для якого зрівнюється з величиною невизначеності енергії електрона $\hbar\kappa$, зумовленої його розсіюванням. Це так званий класичний максимум ВАХ надґратки.

Фізично найважливішим в отриманому результаті є те, що у формуванні струму через надґратку під час прикладання електричного поля паралельно до осі її росту остаточний результат визна-

часться взаємодією двох процесів — квантування енергії електрона у мінізонах під впливом електричного поля і його розсіювання на недосконалостях кристалічної структури надґратки.

Якщо штарківська енергія $\hbar\omega$ значно менша за невизначеність енергії електрона $\hbar\Gamma$, то тоді $\hbar\omega/\hbar\Gamma \ll 1$ і першим доданком у знаменнику (13.35) порівняно з одиницею можна знехтувати. Тоді

$$j = \frac{ne^2 \Delta_0^2 d^2 \tau}{23} E \quad (13.38)$$

і відповідно до (13.31) ми приходимо до звичайного закону Ома

$$j = a E. \quad (13.39)$$

Електричні поля, в яких виконується закон Ома (13.39), називають слабкими полями. Отже, критерій слабого поля для надґратки формулюється як

$$\hbar\omega \ll \hbar\Gamma \quad (13.40)$$

У слабких полях ВАХ надґратки має вигляд прямої, що наростає, і характеризується доволі великими значеннями густини струму, які визначаються напруженістю прикладеного електричного поля, і характеристиками надґратки, які формують її провідність.

У полях, для яких штарківська енергія $\hbar\omega$, навпаки, значно більша за невизначеність енергії електрона $\hbar\Gamma$, перший доданок у знаменнику (13.35) починає домінувати над одиницею ($\hbar\omega/\hbar\Gamma \gg 1$) і останньою можна знехтувати. Тоді $j \propto E^2$, тобто на ВАХ надґратки з'являється спадна ділянка з від'ємним диференціальним опором, коли під час зростання напруженості прикладеного електричного поля струм, що тече під впливом цього поля через надґратку, зменшується. Цей діапазон електричних полів називають класично сильними електричними полями.

Мала ширина мінізон і великі значення періоду надґратки дають змогу спостерігати спадну ВАХ у порівняно невеликих електричних полях. Наприклад, за середньостатистичних параметрів надґратки $d = 10^{-6}$ см і $\tau = 10^{-12}$ с, умова $\hbar\omega \gg \hbar\Gamma$ виконується уже в полях $E > 600$ В/см, що цілком доступно експериментально.

Чому таким важливим є співвідношення між штарківською енергією електрона і невизначеністю його енергії, зумовленою розсіюваннями, або іншими словами, між періодом штарківських

коливань і часом релаксації електрона для формування ВАХ надгратки?

Річ у тім, що за відсутності процесів розсіювання носіїв заряду а, отже, $5\pi \gg \hbar/\tau$ у будь-якому електричному полі) струм через надгратку взагалі був би відсутній. Справді, в періодичному потенціальному полі надгратки енергія їхнього руху вздовж осі надгратки згідно з (12.9) с періодичною функцією квазіімпульсу з періодом $2\hbar$. Під впливом однорідного електричного поля E квазіімпульс носіїв заряду лінійно зростає з часом:

$$p_z(t) = \hbar k_z + eEt, \quad \dot{\epsilon}(t) = eE(t - t_0). \quad (13.41)$$

Через кожен проміжок часу $t \rightarrow T$, що задовольняє умову

$$\frac{eETd}{\hbar} = 2\pi, \quad (13.42)$$

значення енергії носія заряду повторяться. Повторяться також і швидкість електрона $\dot{\epsilon} = d\epsilon(p_z)/dp_z$. А це означає, що як енергія, так і швидкість електрона в електричному полі, паралельному до осі росту надгратки, осцилюють з періодом:

$$T = \frac{2\pi\hbar}{eEd} \quad (13.43)$$

Внаслідок цього за відсутності розсіювання середня за період швидкість електронів дорівнює нулю, їхній рух є суто коливним, і струм через надгратку також дорівнює нулю. Точки повороту в русі електрона під впливом електричного поля відповідають так званим бреггівським відбиттям на границі мінізони Бріллюена надгратки.

Якщо електричне поле слабе, то штарківська частота ω_s є малою, а період штарківських коливань T відповідно великим. Тоді за умови $eEd\tau/\hbar \ll 1$ час релаксації τ є набагато меншим за T . Це означає, що зіткнення з центрами розсіювання постійно руйнують коливання носіїв заряду і утримують їх в області малих значень квазіімпульсу поблизу мінімуму мінізони. У результаті не виникає бреггівських відбивань, а отже, зворотного перенесення заряду, що й забезпечує відмінний від нуля і доволі істотний струм через надгратку. До речі, саме з цієї причини в масивних зразках, як і в надгратках, у напрямках, паралельних до їхніх шарів, такі коливання носіїв заряду не спостерігаються, оскільки умова $\tau \ll T$ тут виконується завжди унаслідок малості штарківської енергії, зумовленої малістю періоду кристалічної ґратки.

За умови $\hbar \gg 1eEa$ частота зіткнень носіїв заряду з центрами розсіювання є малою порівняно зі штарківською. Тому чим сильнішим є електричне поле, тим слабше процеси розсіювання можуть перешкоджати брегівським відбиттям носіїв від границь мінізон, тим яскравіше вираженим стає їхній коливний рух зі штарківською частотою ω , тим менший струм тече через надґратку.

Перейдемо тепер до квантово сильних електричних полів, які задовольняють співвідношення $eEd \gtrsim \hbar \omega$. У таких полях надґратку необхідно розглядати як сукупність окремих потенціальних ям (рис. 13.11, в). За такої умови електричний струм у надґратці можливий тільки за рахунок тунелювання електрона у сусідню потенціальну яму з одночасним віддаванням надґратці надлишкової енергії eEd під час акту розсіювання. Ймовірність тунелювання у поєднанні з розсіюванням є малою, а відповідно і струм, що проходить через надґратку, також дуже малий.

Ситуація принципово змінюється, коли напруженість електричного поля зростає настільки, що виконується умова $eEd = \hbar \omega_1 \approx \hbar \omega_0$. За такого співвідношення енергія основного рівня у довільній потенціальній ямі надґратки збігається з енергією першого збудженого рівня у наступній ямі. Між цими квантовими станами уможливується резонансне тунелювання носіїв заряду, що приводить до різкого зростання струму надґратки за такого значення напруженості електричного поля.

Резонансне поле, за якого спостерігається максимум струму через надґратку, становить $E_r \approx (\hbar \omega_0 / e d)$. Це відповідає полям значно більшої напруженості, ніж та, яка необхідна для спостереження спадної ВАХ "класичного" виду (13.35). Для типових значень характеристичних параметрів надґраток $a \approx 0,1$ нм, $d = 10^{-6}$ см одержимо напруженість резонансного поля $E_r \sim 10^5$ В/см.

Резонансний збіг енергетичних рівнів $\hbar \omega_0$ і $\hbar \omega_1$ у різних потенціальних ямах надґратки не спричиняє їхнього розщеплення на мінізони, як у разі однотипних рівнів, оскільки у цьому разі, маючи однакові енергії, ці рівні відповідають різним квантовим станам системи, а отже, принцип Паулі не забороняє займати їх різним електронам.

Якщо продовжувати збільшувати напруженість електричного поля, то у разі досягнення значення E , за якого $eEd \gtrsim \hbar \omega_2 \approx \hbar \omega_0$, сформу-
ються умови, сприятливі для тунелювання електронів з першого

енергетичного рівня однієї потенціальної ями на третій енергетичний рівень сусідньої ями, і на ВАХ надґратки з'явиться наступний пік. Отже, в області сильних електричних полів, коли $E d > b$, ВАХ надґратки матиме вигляд кривої, що монотонно зростає, на фоні якої спостерігаються різкі піки густини струму, коли значення електричного поля задовольняє умову $\epsilon_j - \epsilon_0 = \hbar / \tau$ ($j = 1, 2, 3, \dots$), і N -подібні спадні ділянки у деякому діапазоні електричних полів. Наявність цих спадних ділянок може бути використана для підсилення і генерації електромагнітних хвиль надґраткою. Схематично загальний вигляд вольт-амперної характеристики надґратки для електричного поля, спрямованого паралельно до осі її росту, показаний на рис. 13.12.

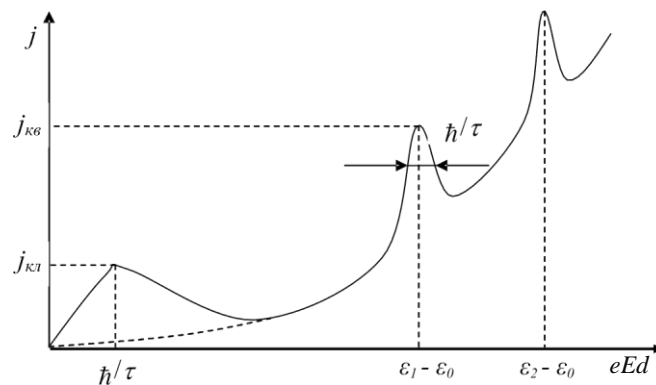


Рис. 13.12. Вольт-амперна характеристика надґратки. Суцільна крива — класичний випадок \ll ; пунктирна — квантовий випадок $\gg A$.

DKLLI, O $eEd > a$, обидві криві збігаються

Завершуючи розгляд питання щодо характеру протікання електричного струму паралельно до осі росту надґратки, звернемо увагу на дві обставини.

Перша обставина стосується умови спостереження максимуму j_{kl} на вольт-амперній характеристиці надґратки. Він спостерігається тільки тоді, коли ширина мінізони більша за невизначеність енергії, пов'язаної з розсіюванням носіїв заряду. Коли ж виконується зворотна нерівність $\lambda < l/\kappa$, класичний максимум на ВАХ надґратки відсутній, оскільки у такому разі практично неможливо вже говорити про i -і мінізонний енергетичний спектр.

Друга обставина стосується того факту, що реальні надгратки не є абсолютно періодичними. Тому виникає питання — якими можуть бути відхилення реального одновимірного потенціалу надгратки від періодичного, щоб на ВАХ надгратки все-таки були спадні ділянки. Відповідь є різною для класичного і квантового максимумів. Оскільки перший потребує резонансного розташування однотипних мінізон у сусідніх ямах, то неоднорідність повинна бути такою, щоби розбаланс енергетичних мінізон у сусідніх ямах не переважав їхньої ширини. Квантовий максимум на ВАХ надгратки спостерігатиметься завжди, якщо довжина вільного пробігу носіїв значно переважатиме період надгратки, оскільки дві потенціальні ями, розділені бар'єром, за такої умови завжди мають ВАХ у вигляді піків.

13.6. ВИСОКОЧАСТОТНА ПРОВІДНІСТЬ НАДГРАТОК У СИЛЬНОМУ ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ. ПІДСИЛЕННЯ І ГЕНЕРУВАННЯ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ХВИЛЬ

Розглядаючи вольт-амперні характеристики надграток, ми встановили, що в певних діапазонах значень напруженості прикладеного вздовж осі росту надгратки електричного поля ці характеристики мають спадні ділянки залежності $j(E)$. Унаслідок цього надгратки можуть підсилювати або генерувати електромагнітні хвилі, поляризовані у напрямку осі їхнього нарощування.

Відомо, що під час поширення у будь-якому середовищі інтенсивність електромагнітної хвилі змінюється за законом Бугера — Ламберта:

$$I(x) = I(0) \exp(-\alpha x), \quad (13.44)$$

де α — коефіцієнт поглинання електромагнітної хвилі середовищем; x — відстань, на яку поширилася хвиля. Бачимо, що якщо коефіцієнт поглинання α — додатний, то під час поширення середовищем інтенсивність електромагнітної хвилі зменшується, а значить, середовище поглинає хвилю. Коли ж, навпаки, α середовища від'ємне, то під час поширення таким середовищем інтенсивність електромагнітної хвилі збільшується, а отже, середовище підсилює хвилю.

Якими повинні бути властивості середовища, щоб під час поширення ним електромагнітна хвиля підсилювалася, якщо її

поширення визначається взаємодією електричного і магнітного полів хвилі з вільними носіями заряду? Для того, щоб відповісти на це питання, скористасмося відомим співвідношенням Крамерса — Кроніга між коефіцієнтом поглинання електромагнітної хвилі і провідністю середовища, яке можна отримати, розв'язуючи систему рівнянь Максвелла:

$$\alpha(\omega) = \frac{\sigma_1(\omega)}{nc}, \quad (13.45)$$

де n — показник заломлення середовища; c — діелектрична стала вакууму; c — швидкість світла у вакуумі; $\sigma_1(\omega)$ — дійсна частина високочастотної електропровідності середовища $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$. Оскільки всі величини, які стоять у знаменнику виразу (13.45), принципово додатні, то коефіцієнт поглинання α може бути від'ємним, а під час поширення електромагнітна хвиля буде не поглинатися, а підсилюватися, тільки за умови, що від'ємною є дійсна частина високочастотної електропровідності σ_1 . Щоб кількісно оцінити ефект підсилення або сформулювати умови генерації, необхідно розрахувати високочастотну провідність „ σ ” надґратки.

Розглянемо спочатку слабкі електричні поля, коли виконуються співвідношення $\hbar/m, eEd \ll \hbar$. За таких умов, як уже зазначалося, можна користуватися класичними наближеннями і здійснювати розрахунки за рівнянням Больцмана. Необхідно тільки мати на увазі, що для задачі, яка розглядається тепер, електричне поле, в якому знаходиться надґратка, є суперпозицією постійного і високо- частотного полів $E_y = E_0 + E_1 \exp(-i\omega t)$.

Розв'язок рівняння Больцмана приводить до такого виразу для високочастотної провідності:

$$\sigma_{zz}(\omega) = \frac{\sigma_{zz}}{1 + (\Omega\tau)^2} \frac{1 - i\omega\tau - (\Omega\tau)^2}{(\Omega\tau)^2 + (1 - i\omega\tau)^2}, \quad (13.46)$$

де „ σ_{zz} ” — лінійна провідність надґратки у постійному електричному полі, яка задається співвідношенням (13.30); ω — частота високочастотного електромагнітного поля; Ω — штарківська частота, яка, як зазначалося вище, визначається постійною складовою електричного поля $E_0 = U = e\mathcal{E}d/\hbar$, τ — час релаксації носіїв заряду.

Як зазначалося вище, і як видно зі співвідношення (13.46), у змінному електричному полі електропровідність стає величиною комплексною. Це зумовлено такими обставинами. За відсутності

зовнішнього електричного поля носії заряду в певний спосіб розподілені за енергією, і цей розподіл описується функцією Фермі — Дірака. Накладення електричного поля змінює енергію носіїв заряду і відповідно їхній розподіл за енергією також. Перехід системи електронів від початкового до кінцевого стану через їхню інерційність потребує певного часу. Якщо електричне поле змінне, перерозподіл носіїв заряду за енергією, викликаний полем, не встигає за його змінами. Як наслідок, між змінами високочастотного електричного поля і змінами розподілу носіїв заряду за енергією виникає зсув по фазі. Цей зсув буде тим більшим, чим більшою буде частота поля. Математично наявність зсуву фаз виражається у комплексному характері функції розподілу носіїв заряду за енергією, а отже, і в комплексному характері електропровідності системи, яка безпосередньо залежить від функції розподілу.

У діапазоні електричних полів, що розглядаються, на статичній ВАХ, яка задається співвідношенням (13.35), спадна ділянка з від'ємним диференціальним опором спостерігається за умови $\mu \gg 1$. Щоб оцінити відгук надгратки за таких умов на прикладене зовнішнє високочастотне електричне поле певної частоти ω , необхідно виділити дійсну частину високочастотної електропровідності (13.46) $\text{Re}\sigma_{xx}(\omega)$ і визначити її знак на частоті електромагнітної хвилі ω . Якщо цей знак буде додатним, то це означатиме, що енергія високочастотного електромагнітного випромінювання поглинається надграткою — вона витрачатиметься на подолання її опору. Якщо знак $\text{Re}\sigma_{xx}(\omega)$ виявиться від'ємним, то надгратка підсилуватиме електромагнітну хвилю такої частоти.

Щоб виділити дійсну частину $\sigma_{xx}(\omega)$, необхідно позбутися уявної одиниці у знаменнику виразу (13.46). Для цього помножимо і поділимо останній на комплексно спряжене значення знаменника. У результаті одержимо

$$\text{Re}\sigma_{xx}(\omega) = \frac{\sigma_{xx}}{1 + (\Omega\tau)^2} \frac{\frac{1}{(\Omega\tau)^4} + \frac{(\omega\tau)^2}{(\Omega\tau)^2} - 3\frac{(\omega\tau)^2}{(\Omega\tau)^4} - 1}{\left[1 + (\Omega\tau)^2 - (\omega\tau)^2\right]^2 + 4(\omega\tau)^2}. \quad (13.47)$$

Знаменник отриманого виразу завжди додатний, тому знак $\text{Re}\sigma_{xx}(\omega)$ визначатиметься знаком чисельника. Оскільки нас цікавить діапазон постійних електричних полів, що задовольняють умову $\mu \gg 1$, то перший доданок у квадратних дужках у чисельнику (13.47)

нехтовно малий, а $3(\hbar)^2/(\hbar)^4 \hbar(\hbar)^2/(\hbar)^2$. Отже, знак чисельника фактично визначається співвідношенням між доданком $(\hbar)^2/(\hbar)^4$ та \hbar одиницею. Звідси випливає, що $\text{Re} \chi_{zz}(\hbar)$ буде від'ємною в області частот високочастотного електричного поля \hbar . А це означає, що в області електричних полів, які відповідають класичній спадній ділянці ВАХ надґратки, електромагнітні хвилі з частотою, меншою від штарківської частоти \hbar , будуть підсилюватися.

Важливо, що ми можемо цілеспрямовано змінювати штарківську частоту \hbar , змінюючи технологічно параметр надґратки d або напруженість постійного електричного поля E , прикладеного до неї, а отже, цілеспрямовано налаштовувати надґратку на підсилення електромагнітних хвиль потрібного частотного діапазону.

Розглянемо тепер випадок сильних електричних полів, коли виконується зворотне до розглянутого співвідношення $eEd \gg \hbar$. При цьому, як уже зазначалося, надґратка є періодичною послідовністю сукупності окремих потенціальних ям з дискретним енергетичним спектром вздовж осі росту надґратки.

Основне у практичному сенсі, чого можна домогтися, прикладаючи постійне сильне електричне поле вздовж осі надґратки, полягає в тому, що за певних значень напруженості прикладеного поля надґратку можна перевести в стан активного середовища з інверсною заселеністю енергетичних рівнів. Інверсна заселеність досягається, коли напруженість електричного поля E починає задовольняти нерівності $eEd \gg \hbar_1 \gg 0$. Тоді заповнений електронами основний енергетичний рівень будь-якої m -ї ями ε_0 буде розташовуватися вище на шкалі енергії, ніж перший збуджений енергетичний рівень ε_1 у сусідній $m+1$ ямі, який є фактично порожнім. А це і є інверсна заселеність енергетичних рівнів надґратки. Вона може забезпечити реалізацію підсилення і генерації когерентного випромінювання через процеси тунелювання і люмінесценції.

Схематично можливості реалізації інверсної заселеності рівнів надґратки показана на рис. 13.13.

Тунелюючи, як показано на рис. 13.13 за допомогою горизонтальних стрілок, крізь бар'єр в сусідню яму, електрон потрапляє у віртуальний стан, схематично показаний на тому самому рисунку штриховою лінією. Віртуальний стан не може існувати довше ніж це дозволяє принцип невизначеності Гейзенберга для енергії $E \sim \hbar / \tau$. Протягом часу τ електрон повинен перейти в дозволений

енергетичним спектром квантовий стан. Це може бути перехід на енергетичний рівень s_1 , на якому є вільні квантові стани електрона. Надлишкова над рівнем s_1 енергія електрона $eEd - (s_1 - s_0)$ буде виділена у вигляді кванта світла з частотою $\omega = (eEd - (s_1 - s_0)) / \hbar$. Цей квант світла стимулюватиме випромінювання іншого кванта такої самої енергії, внаслідок чого електромагнітна хвиля буде підсилюватися надґраткою, а за наявності зворотного зв'язку й генеруватися нею. Наскільки ефективним буде підсилення, залежить від прозорості бар'єрів, що розділяють потенціальні ями надґратки. Чим вищою є ця прозорість, тим більшим є підсилення. Важливою особливістю цього процесу є те, що частоту, на якій відбувається підсилення світла заданою надґраткою, можна змінювати у доволі широкому діапазоні, змінюючи величину прикладеного до неї електричного поля.

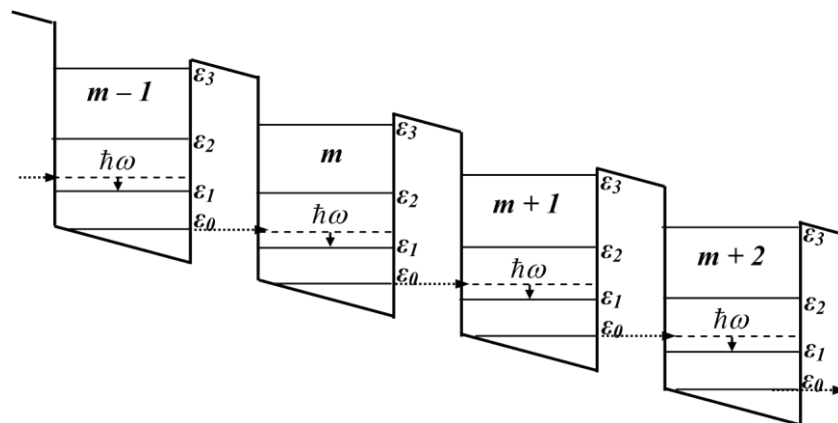


Рис. 13.13. Схематичне зображення стану активного середовища надґратки, який забезпечує підсилення і генерацію електромагнітного випромінювання з частотою $\omega = (eEd - (E_j - s_0)) / \hbar$ внаслідок процесів тунелювання електронів крізь потенціальні бар'єри надґратки (горизонтальні стрілки) і їхнього переходу з віртуального (показаного умовно штриховою лінією) на перший збуджений енергетичний 2D рівень в ямі

Оскільки за наявності належних незайнятих кінцевих квантових станів імовірність стимульованих переходів електронів з випромінюванням і поглинанням світла є рівновеликою, то підсилення, зумовлене переходами електронів між сусідніми потенціальними ямами надґратки, не повинно компенсуватися поглинанням електромагнітних хвиль за рахунок переходів електронів між енергетичними рівнями всередині окремих

потенціальних ям. Це означає, що енергія кванта світла $\hbar\omega = eE_d - e\hbar\omega_0$ повинна бути далекою від резонансу з енергетичним зазором $\hbar\omega_0$. Розрахунок показує, що підсилення може домінувати над поглинанням за умови достатньої тунельної прозорості енергетичних бар'єрів. Особливо ефективно підсилюються низько-частотні коливання, які задовольняють умову $\hbar\omega \ll \hbar\omega_0$.

Розглянутий механізм підсилення електромагнітних хвиль надґратками за рахунок наявності спадних ділянок ВАХ може мати велике практичне значення. Його ефективність на порівняно низьких частотах дає змогу сподіватися на створення на основі надґраток підсилювачів і генераторів у діапазоні довжин хвиль 100—1000 мкм, який досі залишається практично недоступним ні для наявних лазерів, ні для генераторів НВЧ випромінювання.

Контрольні запитання і завдання

1. Охарактеризуйте густину станів вільних електронів у надґратці з погляду її спільних і відмінних рис з густиною станів вільних електронів у квантових шарах і об'ємних кристалах.
2. Відтворіть на якісному рівні і поясніть енергетичну залежність густини станів вільних електронів у надґратці.
3. Сформулюйте й обґрунтуйте умови, у разі виконання яких носії заряду будуть заповнювати тільки найнижчу енергетичну мінізону надґратки.
4. У наближенні нескінченно вузьких енергетичних мінізон сформулюйте й обґрунтуйте умови невиродженості і сильного виродження вільних носіїв заряду в надґратці.
5. Проаналізуйте внутрішньозонне поглинання світла надґраткою під кутом зору можливих механізмів такого поглинання і його наслідків для прозорості надґратки.
6. Поясніть, яку роль і в яких випадках відіграють квантово-механічні правила відбору у формуванні спектрів поглинання світла надґратками.
7. Проаналізуйте можливий вплив поляризації світла на характер його поглинання надґраткою залежно від співвідношення між енергією світлового кванта і характеристичними енергетичними параметрами надґратки.

8. Доведіть, що надґратка може бути ефективним поляризаційним фільтром електромагнітного випромінювання.

9. Оцініть червону межу поглинання контраваріантної надґратки з товщиною шарів 20 нм, якщо червона межа поглинання вузькощілинного напівпровідника, що є компонентом надґратки, відповідає довжині хвилі 1,24 мкм, а ефективні маси електронів і дірок у ньому рівні між собою і дорівнюють $0,2 m_0$.

10. Виконайте порівняльний аналіз електропровідності надґратки для напрямків паралельно і перпендикулярно до її шарів та поясніть залежність електропровідності надґратки вздовж її осі від ширини мінізони і температури.

11. Поясніть причини і наслідки трансформації енергетичного спектра надґратки в електричному полі, паралельному до її осі.

12. Розрахуйте і побудуйте графічно температурні залежності напруженості електричного поля, за якого може спостерігатися ефект Штарка в надґратках з періодом d 10, 30 і 100 нм. Проаналізуйте отримані результати.

13. Поясніть фізичні причини виникнення N -подібної ВАХ надґратки в електричному полі, паралельному до її осі, і природу спадних ділянок ВАХ.

14. Покажіть, що за наявності від'ємної електропровідності середовище підсилює, а не поглинає високочастотне електромагнітне випромінювання.

15. Проаналізуйте ВАХ надґратки в електричному полі, паралельному до її осі, в області слабких і класично сильних електричних полів і доведіть, що вони можуть бути використані для підсилення електромагнітних хвиль. Покажіть, хвилі яких частот можуть бути реально підсилені.

16. Поясніть, чому в режимі активного середовища надґратка особливо ефективно генерує електромагнітні коливання з частотою $\omega = \omega_0 + \epsilon_1$, де ϵ_0 і ϵ_1 – енергії основного і першого збудженого квантових станів електрона в потенціальній ямі надґратки.

ВЛАСТИВОСТІ ОДНОВИМІРНИХ СТРУКТУР

14.1. ОДНОВИМІРНИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ ГАЗ І
ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ОДНОВИМІРНИХ
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУР

Одновимірний електронний газ — це сукупність електронів, які мають один ступінь вільності поступального руху, а в двох інших напрямках їхній рух квантується. Електропровідність одновимірної системи з одним типом вільних носіїв заряду визначається типовим співвідношенням $\sigma = e n d$, де n — це концентрація 1D електронів, а d — їх рухливість.

Рухливість вільних носіїв заряду обмежується їх розсіюванням. За своїм характером основні механізми розсіювання вільних носіїв заряду в кристалічних системах поділяються, як відомо, на пружні і непружні. За пружного розсіювання енергія частинки практично не змінюється, а розсіювання зводиться переважно до зміни напрямку її руху. Серед найважливіших механізмів розсіювання така ситуація спостерігається, як відомо, під час розсіювання вільних носіїв заряду акустичними фононами та іонізованими домішками. За непружного розсіювання енергія частинки, навпаки, змінюється дуже істотно. Прикладом типово непружного механізму розсіювання є розсіювання вільних носіїв заряду оптичними фононами.

Оскільки особливості квантово-розмірних систем найбільш рельєфно проявляються за низьких температур, то і специфіка розсіювання одновимірних електронів може бути практично важливою саме для цієї температурної області.

За низьких температур фононна складова процесів розсіювання є неістотною, оскільки незначною є інтенсивність теплових коливань атомів у вузлах кристалічної ґратки. Тому в низькотемпературній області на перший план виходить розсіювання вільних носіїв заряду на домішках і дефектах структури. Розсіювання на іонізованих домішках, як зазначалося, пружне — розсіюючись на кулонівському потенціалі домішки, носій заряду змінює напрям свого руху.

Класична траєкторія електрона чи дірки, що пролітає поблизу кулонівського центра розсіювання, є гіперболою, в одному з фокусів якої перебуває іон, як показано на рис. 14.1.

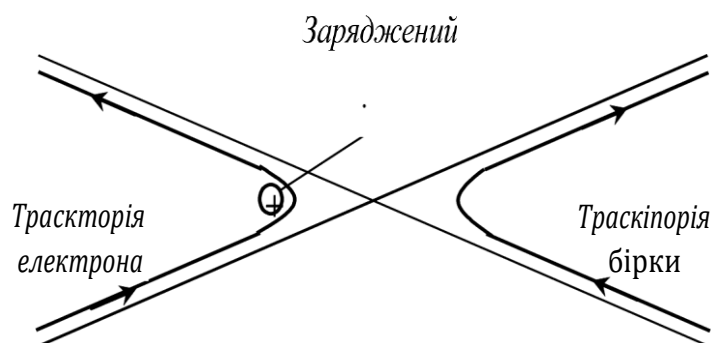


Рис. 14.1. Розсіювання електрона і дірки на кулонівському потенціалі позитивного іона

Відмінність руху одновимірного електрона від руху електронів вищої вимірності полягає в тому, що він може рухатися тільки в одному напрямку, вздовж осі одновимірного кристала. Рух під кутом до цієї осі є неможливим. Тому неможливим є і розсіювання електрона на будь-які кути, і що особливо важливо — на малі кути, які дають основний внесок у розсіювання носіїв заряду на домішках у системах вищої вимірності. У принципі для 1D електрона можливим є тільки розсіювання на кут 180° , що відповідає лобовому зіткненню з домішкою, відбиванню від неї і руху в зворотному напрямку вздовж тієї самої осі одновимірного кристала. Але таке велике значення кута розсіювання при зіткненні електрона з розсіювальним центром є малоімовірним. Звідси випливає, що розсіювання одновимірних електронів на домішках є ослабленим. Відповідно, рухливість 1D електронів в інтервалі температур і концентрацій домішок, де розсіювання на останніх домінує, повинна бути набагато більшою, а отже питома електропровідність 1D структур набагато вищою, ніж значення аналогічних характеристик у випадках 2D чи 3D систем.

14.2. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Електропровідність вуглецевих нанотрубок є ключовим параметром, від величини і можливості вимірювання якого залежать

перспективи їхнього використання у напрямку подальшої мініатюризації пристроїв сучасної електроніки. Оскільки вуглецеві нанотрубки являють собою згорнуту в циліндр графітову поверхню, можна очікувати, що характерне значення їхньої провідності у поздовжньому напрямку за порядком величини відповідає значенню провідності вздовж графітової площини – $2,6 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Однак, як впливає з аналізу накопиченого на сьогодні експериментального матеріалу, навіть для індивідуальних одношарових нанотрубок значення провідності, отримані різними дослідниками, можуть відрізнятися на декілька порядків величини. Щодо багатшарових нанотрубок ситуація ще більш неоднозначна.

Те саме можна сказати і про температурну залежність провідності нанотрубок, яка зазвичай є джерелом інформації про механізм провідності матеріалу. Результати різних експериментів відрізняються один від одного не тільки характером, але навіть знаком подібної залежності як для одношарових, так і для багатшарових нанотрубок. Тому, перш ніж безпосередньо перейти до розгляду електропровідності вуглецевих нанотрубок, необхідно зробити декілька вступних зауважень.

Перше – коли йдеться про електропровідність як характеристику вуглецевих нанотрубок, треба розрізняти провідність індивідуальних нанотрубок (одношарових та багатшарових) і провідність матеріалу, сформованого нанотрубками як структурними елементами. Якщо провідність індивідуальних вуглецевих нанотрубок визначається передовсім їхньою геометричною структурою і наявністю дефектів, то провідність матеріалу, сформованого нанотрубками, значною мірою залежить від ступеня контакту між сусідніми трубками, а також від наявності і складу домішок. Внаслідок цього як абсолютні значення, так і характер температурної залежності провідності подібних матеріалів визначаються не тільки методом, що використовується для отримання нанотрубок, але й ступенем їхнього очищення.

Друге – під час постановки експерименту і трактування його результатів необхідно обов'язково брати до уваги методичний аспект проблеми визначення електропровідності вуглецевих нанотрубок. Коли йдеться про величину електропровідності таких мініатюрних об'єктів, якими є вуглецеві нанотрубки, то першочергового значення набувають питання створення на експерименті струмових та вимірних електричних контактів до нанотрубок. З одного боку, це

зв'язано з мініатюрними розмірами нанотрубок, що викликає значні труднощі для здійснення надійних вимірювань, а з іншого — з надзвичайно низьким опором індивідуальної нанотрубки, який, як правило, є значно нижчим за опір підвідних контактів. Тому виникає необхідність забезпечити таку схему вимірювань, за якої роль контактів могла би бути зведеною до мінімуму. Одна з найпростіших для визначення електропровідності чи опору зразка чотиризондова схема вимірювання у застосуванні до нанотрубок має вигляд, показаний на рис. 14.2, а. Коли для вимірювань нанотрубка просто кладеться на струмові і вимірні електроди чи останні напильються поперек нанотрубки, що розміщена на підкладці. Водночас, завдяки розвитку техніки маніпулювання нанометровими об'єктами, нині реалізуються і витончені двозондові схеми вимірювань на основі електронних тунельних чи атомних силових мікроскопів, коли для створення одного контакту використовується наконечник мікроскопа, а для іншого, наприклад, розплавлений метал, як показано на рис. 14.2, б.

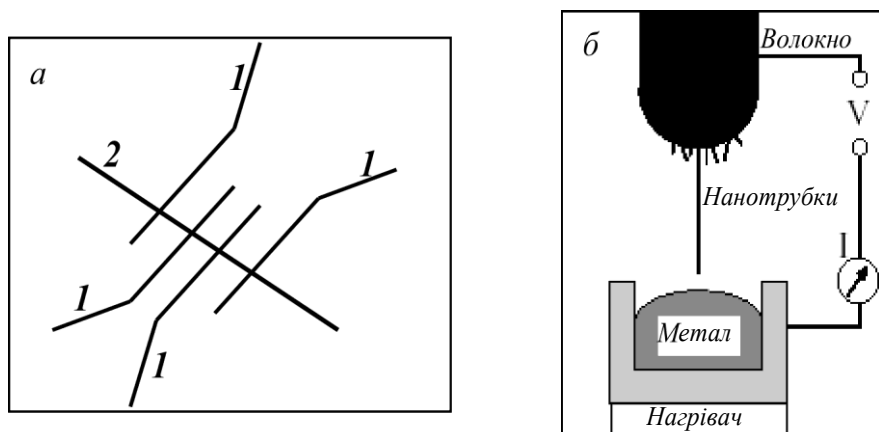


Рис. 14.2. Схема вимірювання опору індивідуальних вуглецевих нанотрубок: а — чотиризондовий метод: 1 — контактні зонди, 2 — нанотрубка; б — двозондовий метод: нанотрубка нанесена на зонд електронного мікроскопа і може за його допомогою опускатися у рідкий метал. Опір може бути виміряний як функція величини занурення нанотрубки у рідкий метал, тобто i'' довжини

Крім того, завжди існує необхідність прив'язки отриманих експериментальних значень до реальної чистоти зразків і досконалості нанотрубок. І те, й інше, як ми бачили, кардинально впливає на густину квантових електронних станів у нанотрубках, а відтак і на всі

зв'язані з густиною станів характеристики нанотрубок, зокрема й електропровідність.

Насамперед саме методичними проблемами, вочевидь, можна пояснити те, що у наявних сьогодні експериментальних даних щодо електропровідності вуглецевих нанотрубок спостерігається, як зазначалося на початку, величезний розкид, який стосується не тільки абсолютних значень цього параметра, а і його залежності від зовнішніх чинників, зокрема такого важливого, як температура. Зважаючи на це, ми розглянемо тут тільки ті питання, які певною мірою є вже такими, що не викликають значних сумнівів. До них належить рівень здатності нанотрубок проводити електричний струм, балістичний характер руху електронів у нанотрубках і квантування їхнього опору.

Як ми вже з'ясували вище, залежно від діаметра і киральності вуглецевих нанотрубок вони можуть володіти металевою провідністю або провідністю, притаманною напівпровідникам. У металевому стані провідність вуглецевих нанотрубок дуже велика. Відповідно до наявних оцінок такі нанотрубки можуть пропускати струми густиною до мільярда ампер на квадратний сантиметр. Для порівняння: мідний провід виходить з ладу за густини струму, на три порядки нижчої, – мільйон ампер на квадратний сантиметр – внаслідок того, що за таких струмів виділення джоулевого тепла призводить уже до плавлення проводу.

Однією з причин високої провідності вуглецевих нанотрубок є балістичний характер руху електронів вздовж осі нанотрубки, коли останні можуть пролітати з краю в край нанотрубки, не розсіюючись. Тому великий струм не нагріває вуглецеву нанотрубку так, як мідний провід.

Висновок про балістичний характер руху електронів у вуглецевих нанотрубках може бути зроблений на підставі залежності кондактансу від характеристичних структурних параметрів нанотрубки – її поперечного перерізу і довжини. Якщо такі залежності плавні, це відповідає звичайному класичному руху електрона з розсіюванням, якщо залежно від розмірів кондактанс квантується – перенесення балістичне, без розсіювання. Результати, які доводять наявність такого квантування для багат шарових нанотрубок, наведені на рис. 14.3, а, вигляд об'єктів, під час дослідження яких вони були одержані, показано на рис. 14.3, б.

Наведені на рис. 14.3 результати були отримані під час дослідження багатостінних вуглецевих нанотрубок, одержаних електродуговим методом. Нанотрубки були переважно прямими, мали довжину від 1 до 10 мкм, зовнішній діаметр коливався від 5 до 25 нм, внутрішній — від 1 до 4 нм, кількість шарів становила приблизно п'ятнадцять. Нанотрубки різної довжини формувалися у в'язанки, як показано на рис. 14.3, б. Одна з усіх нанотрубок у досліджуваних зразках завжди істотно домінувала за довжиною над іншими. Зразки розміщалися на кінці зонда електронного мікроскопа, який використовувався як один електричний контакт до нанотрубок. Іншим контактом слугував розплавлений метал (рис. 14.2, б).

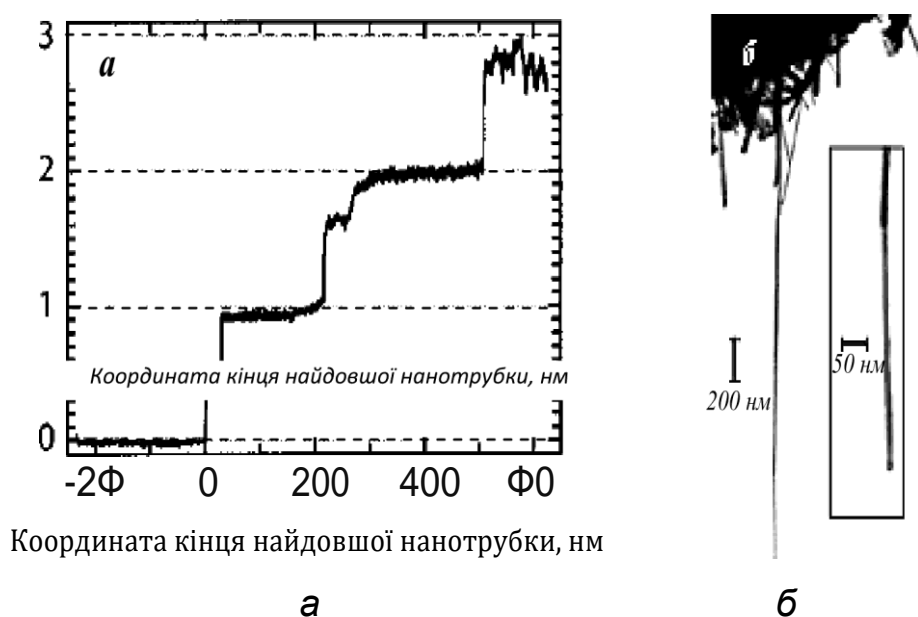


Рис. 14.3. а — кондактанс багатостінних нанотрубок як функція глибини її занурення у розплавлений метал, знята за експериментальною схемою, показаною на рисунку праворуч; б — мікрофотографія одного із досліджуваних зразків, отримана методом електронної мікроскопії на просвіт. (Згідно з Frank S., Poncharal P., Walt Z.L., de Heer W.A. Science 280 (1998) 1744)

Як добре видно, коли нанотрубка входить у контакт з розплавленим металом, кондактанс стрибком зростає від нуля до величини одного кванта провідності $G = 2e^2/h$ і залишається сталим упродовж тривалого занурення вуглецевої нанотрубки у розплавлений метал, що еквівалентно зменшенню відстані між вимірними зондами. Постійне значення кондактансу зразка змінної довжини узгоджується з моделлю балістичного провідника з постійним перерізом і не узгоджується з моделлю класичного провідника, для якого кон-

дактанс обернено пропорційний до довжини зразка. Наявність цієї балістичної особливості провідності зі значенням кондактансу, близьким до G , є дуже вагомим свідченням того, що досліджувана вуглецева нанотрубка є справді квантованим провідником.

Іншими добре вираженими особливостями кондактансу, наведеного на рис. 14.3, а, є наявність чітко вираженого протяжного плато, на якому провідність дорівнює $2G_0$ а також те, що кондактанс не одразу зростає до G чи $2G$, а дорівнює приблизно $0,5G$ чи $1,5G$ упродовж 25 — 40 ім на початковій стадії формування сходинки. Поява сходинки з подвосним кондактансом спричинена тим, що під час опускання зразка у розплавлений метал ще одна нанотрубка увійшла в контакт з ним, а отже, кількість нанотрубок, що забезпечують провідність, подвоїлася. Наявність невеличких плато з приблизно напівцілим кондактансом зумовлена формою нанотрубок, а саме тим, що їхні закінчення мали конічний характер.

Вважається, що у разі багат шарової нанотрубки у формуванні її кондактансу бере участь тільки один шар — зовнішній. Оскільки одношарові вуглецеві нанотрубки є напівпровідниками або провідниками залежно від киральності (l , m) і металевими є ті з них, для яких різниця $n-m$ є кратною до 3, то тільки одна третина шарів багат шарової вуглецевої нанотрубки буде провідниками, інші дві третини будуть напівпровідниками чи майже діелектриками. Отже, щоб багат шарова вуглецева нанотрубка була провідною, верхній її шар повинен бути провідним. Наступний за верхнім шар буде ізолювальним, тому він і всі глибші шари не даватимуть внеску в кондактанс. Крім того, зовнішній шар може бути єдиним учасником формування кондактансу багат шарової вуглецевої нанотрубки ще й тому, що опір нанотрубки у напрямку, перпендикулярному до i -ї осі, дуже великий і відповідно шари є ефективно ізольовані один від одного.

Провідність вуглецевих нанотрубок, як і будь-яких інших упорядкованих структур, залежить від їхньої дефектності. На рис. 14.4 показано вплив вакансій на характер провідності металевих (l , l) вуглецевих нанотрубок.

Як видно, у разі зміни положення рівня Фермі кондактанс досконалої нанотрубки або зберігається постійним, доки рівень Фермі залишається у межах одновимірної енергетичної зони, або змінюється стрибком на величину, кратну до одиниці кванта провідності $G = 2e^2/h$, коли рівень Фермі переходить у наступну

одновимірну зону. Наявність вакансій порушує постійність кондактансу і зменшує його величину. Це зменшення особливо істотне для нелегованої системи, коли рівень Фермі відповідає енергії $E = 0$. Воно сягає величини одного кванта провідності $2e^2/h$, зменшуючи кондактанс на 50 % відносно досконалої нанотрубки.

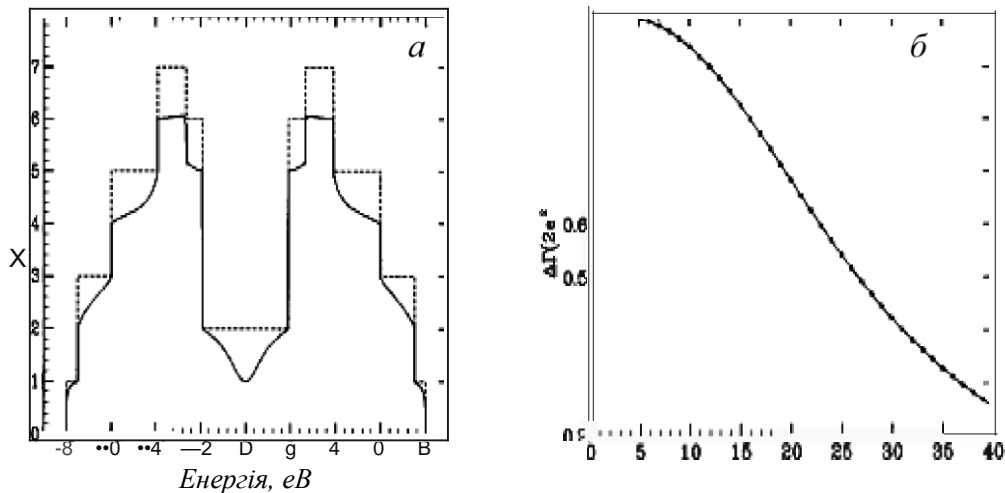


Рис. 14.4. а — кондактанс (4, 4) вуглецевої нанотрубки з вакансією (суцільна лінія) і досконалої (4, 4) нанотрубки (штрихова лінія) як функція енергії Фермі; б — різниця між кондактансами (п, п) нанотрубок без вакансії і з вакансією як функція п. (Згідно з Chico L., Benedict L.X., Louie S.G., Cohen M.L. Phys. Rev. B, 54 (1996) 2600)

Дані рис. 14.4, б ілюструють різницю між кондактансами (л, л) вуглецевих нанотрубок без вакансій і з вакансією як функцію л для значення енергії Фермі $EF = 0$. Оскільки збільшення значення індексу л вуглецевої (л, л) нанотрубки означає зростання її радіуса, це еквівалентно залежності зміни кондактансу нанотрубки під впливом вакансій залежно від її радіуса чи довжини кола основи. Якщо вакансія введена, кондактанс зменшується і це зменшення тим істотніше, чим вужча нанотрубка. З фізичної точки зору зростання радіуса нанотрубки відповідає зміні характеру її поведінки від квазіодновимірної до квазідвовимірної. А у досконалому двовимірному графітовому шарі зміни у кондактансі, спричинені наявністю одиначної вакансії, є нехтовно малими.

Крім дефектів поверхні нанотрубок, які викликають відхилення від ідеальної гексагональної структури, впливати на провідність може і наявність присаднаних радикалів, наприклад, OH, CO тощо, які змінюють положення валентної зони і зони провідності нанотрубки на шкалі енергій.

14.3. АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОТРУБОК

Однією з найцікавіших і найважливіших у багатьох аспектах властивостей вуглецевих нанотрубок є їхня надзвичайно висока питома поверхня. Це забезпечує широкі можливості заповнення як внутрішньої порожнини одностінних нанотрубок, діаметр найбільш поширених з яких коливається в межах 1 — 1,5 нм, так і міжшарових проміжків багатостінних нанотрубок, відстань між якими близька до відповідного значення 0,34 нм для кристалічного графіту, газоподібними та рідкими речовинами за рахунок захоплення цих речовин поверхнею трубок.

Речовина проникає всередину нанотрубки під впливом зовнішнього тиску або внаслідок капілярного ефекту й утримується там завдяки силам адсорбції. Це може мати дуже важливі і різноманітні практичні застосування. Так, нанотрубки можна використовувати як унікальні посудини для зберігання речовин, що перебувають у газоподібному, рідкому або твердому стані. Графітова оболонка забезпечує достатньо добрий захист поміщеного у ній матеріалу від зовнішнього хімічного чи механічного впливу. Це дає змогу розглядати вуглецеві нанотрубки як потенційний засіб для зберігання матеріалу упродовж тривалого часу. Зокрема, ведуться інтенсивні дослідження, спрямовані на розроблення пристроїв на основі вуглецевих нанотрубок для зберігання газоподібного водню. Якщо вони закінчатимуться успішно, можна буде очікувати створення нового типу автомобільних двигунів, що працюють на водні, які будуть володіти високим ступенем екологічної безпеки, оскільки єдиним продуктом окиснення водню є водяна пара.

Для оцінки потенційних адсорбційних можливостей будь-якого адсорбенту необхідно знати два його основні параметри — питому поверхню, тобто площу поверхні адсорбенту, яка припадає на одиницю його маси, та адсорбційну здатність, яка визначається як частка адсорбованої речовини у сумарній масі адсорбенту та адсорбату.

Оскільки вуглецеві нанотрубки є поверхневими структурами, то вся їхня маса сконцентрована у моноатомному шарі. Це значно спрощує розрахунок питомої поверхні нанотрубки $G \cdot c$, яку можна знайти на підставі поверхневої густини моноатомного графітового

шару с. Останню легко встановити, зважаючи, що основним структурним елементом графіту є правильний шестикутник, на який припадають два атоми вуглецю. Тоді с можна записати як

$$c = \frac{2m_C}{S}, \quad (14.1)$$

де m_C — маса атома вуглецю, що дорівнює приблизно $2 \cdot 10^{-23}$ г; $S = 3 \cdot d^2 / 2$ — Площа правильного шестикутника, сторона якого d становить 0,142 нм. Підставляючи ці значення у формулу для с, отримаємо величину питомої поверхні графітового шару $S_c = 1 / v_c = 1300 \text{ м}^2/\text{г}$. Якщо для адсорбції доступна як внутрішня, так і зовнішня поверхні нанотрубки, наведене значення с Подвоюється. Отже, модельні оцінки дають максимально можливе значення питомої поверхні одношарових вуглецевих наноструктур — $2840 \text{ м}^2/\text{г}$.

Значення питомої поверхні вуглецевих нанотрубок, знайдені експериментально, виявляються, як правило, набагато нижчими, ніж наведені модельні оцінки. У переважній більшості із відомих експериментів вони не перевищували $10^3 \text{ м}^2/\text{г}$, а то і взагалі були на рівні декількох сотень квадратних метрів на грам. Помічено також, що результати вимірювань питомої поверхні вуглецевих нанотрубок критично залежать від умов підготовки зразків — методу вирощування матеріалу, що містить нанотрубки, рівня їхнього очищення, ступеня відкриття закінчень нанотрубок окисненням у повітрі тощо. Такі низькі порівняно з модельними розміри виміряної питомої поверхні вуглецевих нанотрубок зумовлені переважно тим, що нанотрубки, як правило, упаковані у щільні жмути, що істотно ускладнює проникнення газу всередину зразка і в результаті відображається на експериментальному значенні питомої поверхні нанотрубок. Очевидно, рекордним сьогодні результатом можна вважати експериментальне значення $c = 1587 \text{ м}^2/\text{г}$, отримане на гранично очищених нанотрубках, вирощених за допомогою термokatалітичного розкладу СО за високого тиску.

Граничну адсорбційну здатність графітового шару у можна оцінити, припустивши, що його поверхня покрита мономолекулярним чи моноатомним шаром адсорбату. Якщо поверхневу густину цього шару адсорбату позначити через σ , то у визначатиметься як відношення

$$\eta = \frac{\sigma_C}{\sigma_C + \sigma_x} \cdot \quad (14.2)$$

Якщо оцінити адсорбційну здатність графітового шару щодо водню δn припустивши, що його максимальна поверхнева густина у моношарі відповідає густині рідкого водню $\rho_n' 0,07 \text{ з/см}^{-3}$, тобто n становить $2,56 \cdot 10^{-7} \text{ з/см}^{-2}$, то одержимо

$$\eta_H = \frac{\sigma_H}{\sigma_C + \sigma_H} = 3,2 \text{ (вас. \%)}. \quad (14.3)$$

Заповнення вуглецевих нанотрубок конденсованими речовинами тісно пов'язано з капілярними явищами. Як відомо, у разі змочування матеріалу капіляра рідиною рівень рідини у ньому є вищим, ніж рівень рідини у посудині, в яку занурено капіляр, і навпаки — за відсутності змочування рівень рідини в капілярі є нижчим, ніж у посудині. Поганому змочуванню сприяє, як відомо, велике значення коефіцієнта поверхневого натягу на границі тверде тіло — рідина. Дослідження характеру капілярного заповнення вуглецевих нанотрубок рідкими матеріалами різної природи підтвердили цей зв'язок між поверхневим натягом матеріалу і можливістю його капілярного втягування всередину нанотрубки. Було виявлено, що за рахунок капілярного ефекту всередину нанотрубки можуть втягуватися тільки матеріали з достатньо низьким значенням коефіцієнта поверхневого натягу — менше ніж 200 мН/м .

Для заповнення вуглецевих нанотрубок рідкими матеріалами з коефіцієнтом поверхневого натягу, більшим за значення ад - 200 мН/м , необхідно прикласти зовнішній тиск, величина якого залежить від перевищення матеріалом вказаного значення ад.

Ще один спосіб введення матеріалів у внутрішню порожнину нанотрубки ґрунтується на використанні розчинників, які мають низький поверхневий натяг і, відповідно, здатність проникати в нанотрубки за рахунок явища капілярності. Одним із найбільш ефективних для цієї мети розчинників є концентрована азотна кислота, коефіцієнт поверхневого натягу якої порівняно невеликий — близько 43 мН/м . Використання методу розчинників, наприклад, всієї самої азотної кислоти, дає змогу заповнювати нанотрубки металами, температура плавлення яких того самого порядку або вища за температуру руйнування вуглецевих нанотрубок.

Інтерес до проблеми заповнення вуглецевих нанотрубок металами й іншими речовинами пов'язаний з можливістю спрямованого впливу на електронні характеристики нанотрубки у результаті легування. Так, в атома металу, що впроваджений у внутрішню порожнину нанотрубки, проявляється тенденція до переходу деякої частини валентних електронів на зовнішню поверхню нанотрубки, де є незаповнені електронні стани. В результаті виникає додатковий механізм провідності, зв'язаний з рухом електрона цими станами. Наприклад, заповнюючи нанотрубки калієм, вдавалося підвищувати їхню провідність за кімнатної температури в 20 – 30 разів. Крім того, внаслідок легування нанотрубок змінюється зонна структура електронних станів, а також положення рівня Фермі. Отже, заповнення вуглецевих нанотрубок різними речовинами є ефективним засобом керування їхніми електронними характеристиками. З іншого боку, капілярне заповнення вуглецевих нанотрубок металами відкриває перспективу створення у внутрішній порожнині нанотрубки протяжного, однорідного по довжині металевго проводу нанометрового діаметра. Такі металеві дрітінки можна розглядати як прообрази майбутніх елементів наноелектронних схем.

Поряд з підходами, що ґрунтуються на явищах капілярного втягування, для заповнення вуглецевих нанотрубок металами використовують також й інші методи, такі, як витримування нанотрубок у парах металу, їхнє електрохімічне оброблення пропусканням електричного струму через електроліт, в якому є розчинені атоми металу, а катодом слугує зразок, що містить нанотрубки, тощо.

Ступінь заповнення внутрішньої порожнини нанотрубки металами істотно залежить від довжини нанотрубки. Це зумовлено надзвичайно низьким значенням коефіцієнта дифузії атомів металу всередині нанотрубки, в результаті чого заповнення внутрішньої порожнини нанотрубки відбувається вкрай повільно. Як наслідок, ступінь заповнення нанотрубки зростає в міру зменшення її довжини.

Найприродніший спосіб отримання нанотрубок, заповнених металами і їхніми сполуками, ґрунтується на технології каталітичного синтезу, в якій метали використовуються як каталізатори. Нанотрубки заповнюються металами й їхніми сполуками уже під час синтезу, що дає змогу оминати обмеження, зумовлені величиною поверхневого натягу металів. За такого

підходу зазвичай одержують багат шарові вуглецеві нанотрубки. Перелік елементів, які вдалося ввести таким способом усередину нанотрубок, містить такі метали, як *Dy, Cr, Rh, Pd, Pt, Mn, Co, Fe, Ni, Sc, La, V, Ce, Gd, Zr, Y, Yb, Ti* та інші, а також сполуки цих елементів.

Характерне значення діаметра одношарової нанотрубки становить 1–1,5 нм. Цього виявляється достатньо для заповнення нанотрубки не тільки атомами чи молекулами різних речовин, але й складнішими високомолекулярними структурами, зокрема молекулами фулеренів. Нанотрубки, заповнені фулеренами, отримали назву “стручків” (“reapod”).

Діаметр молекули найстійкішого фулерена C_{60} становить 0,714 нм. Рівноважна відстань між графітовими шарами становить близько 0,335 нм. Звідси випливає, що заповнення одношарової нанотрубки молекулами фулерена C_{60} можливе за умови, що її діаметр приблизно становить 1,38 нм або більший. Саме такий діаметр має одна із найпоширеніших нанотрубок (10, 10). За аналогією з ендоедральними фулеренами, які позначають символом $M_k@C_n$, – молекула фулерена C_n , що містить k інкапсульованих атомів M – стручки прийнято позначати символом $C_n@SWNT$ ($SWNT$ – single walled carbon nanotube).

Геометрична структура молекулярного порядку, який виникає у разі заповнення вуглецевих нанотрубок фулеренами, строго контролюється діаметром нанотрубки. Теоретичні розрахунки передбачають, що в діапазоні діаметрів вуглецевих нанотрубок від 1,25 до 27,2 нм молекули фулерена C_{60} можуть формувати десять різних кристалічних фаз. Тип кристалічної фази строго визначається розміром порожнини нанотрубки, так що та чи інша фаза може існувати тільки в нанотрубках певного вузького діапазону діаметрів. Сьогодні існування щонайменше чотирьох із десяти передбачених розрахунками кристалічних структур підтверджено експериментально: лінійних одновимірних ланцюжків, некиральних зигзаг-структур, киральних подвійних спіралей і некиральних двомолекулярних шарів.

Картини одновимірних періодичних структур, утворених молекулами фулерена C_{60} , що містяться всередині одностінної вуглецевої нанотрубки з діаметром 1,3 нм і двостінної нанотрубки з внутрішнім діаметром 1,1 нм, отримані методом електронної мікроскопії високого розділення на просвіт, які можна розглядати як одновимірний кристалічний фулерит, показані на рис. 14.5. Згідно з

експериментальними даними, найменший діаметр одностінної вуглецевої нанотрубки, реально спроможної вмістити фулерен C_{60} , становить близько 1,25 нм. Порогове значення діаметра двостінних вуглецевих нанотрубок ($DWNT$ — *double walled carbon nanotube*) для заповнення їх фулереном C_{60} , є меншим, ніж для одностінних — спостерігалось ефективне заповнення двостінних нанотрубок з внутрішнім діаметром аж до $1,09 \pm 0,05$ нм. Різниця у поведінці між одностінними і двостінними вуглецевими нанотрубками зумовлена, очевидно, наявністю другого графітового шару у подвійних нанотрубках, який впливає на ван-дер-ваальсівське притягання між фулереном і нанотрубкою. Наявність другого графітового шару в багатошаровій нанотрубі має найбільший стабілізуючий вплив. Збільшення кількості стінок нанотрубки понад дві має вже значно менший вплив на потенціал системи C_{60} — нанотрубка.

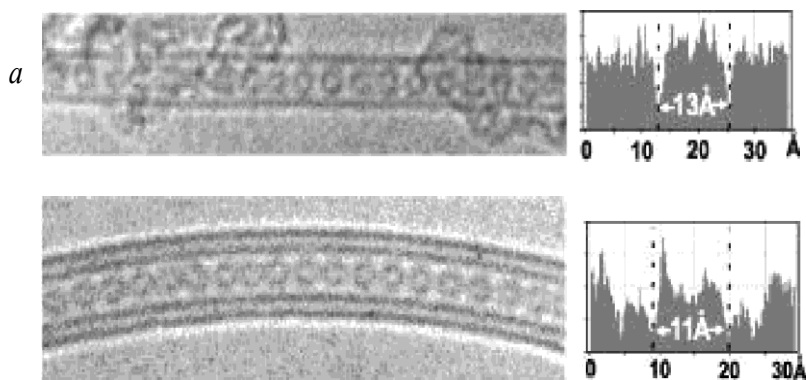


Рис. 14.5. Мікрофотографії (ліворуч) і профілі інтенсивності перпендикулярно до осі нанотрубок (праворуч) для (а) $C_{60}@SWNTs$ діаметра 3,3 нм і $C_{60}@DWNT$ внутрішнього діаметра 1,1 нм. (Згідно з Khlobystov A.N., Britz D.A., Ardavan A., Briggs G.A.D. *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 245507)

Молекули фулерена C_{60} , заповнюючи двостінні вуглецеві нанотрубки, внутрішній діаметр яких менший за 1,5 нм, формують у них одновимірні кристалічні ланцюжки, що мають таку саму структуру, як $C_{60}@SWNT$ (рис. 14.5). У разі забезпечення належних технологічних умов і достатнього діаметра нанотрубки ланцюжок C_{60} заповнює її повністю, однотипно і без щілин.

У нанотрубі з внутрішнім діаметром, більшим за 1,5 нм, спостерігається упаковка молекул C_{60} типу “зигзаг” (рис. 14.6, а, б). Центри молекул фулерена розміщені в одній площині і утворюють пилкоподібну криву. Вважається, що зигзаг-фаза повинна бути найпоширенішою серед нанотрубок, наповнених фулереном C_{60} ,

порівняно з рештою дев'ятьма фазами, оскільки вона може існувати в найширшому діапазоні діаметрів нанотрубок (згідно з теоретичними оцінками — від 1,45 до 2,16 ім).

Подальше збільшення внутрішнього діаметра нанотрубки понад 2,16 ім супроводжується ускладненням внутрішньої структури фулериту. При цьому центри молекул не тільки зміщаються відносно осі нанотрубки, але й утворюють всередині нанотрубки спіральну структуру, крок якої залежить від внутрішнього діаметра нанотрубки (рис. 14.6, в, в). Якщо внутрішній діаметр нанотрубки стає більшим за приблизно 2,6 ім, вона здатна вміщати у поперечній площині до чотирьох молекул фулерена C_{60} , які заповнюють нанотрубку послідовністю двомолекулярних шарів (рис. 14.6, d, e).

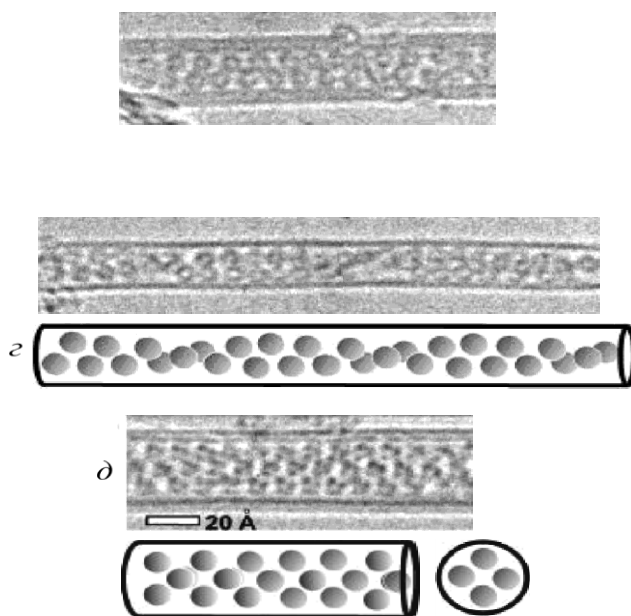


Рис. 14.6. Характер заповнення вуглецевих нанотрубок різного внутрішнього діаметра молекулами фулерена C_{60} , отриманий на підставі досліджень за допомогою електронно-імікроскопії високого розділення на просвіт (а, в, д) та його схематичне подання (б, г, е): а, б — упорядкування типу “зигзаг”; в, г — гвинтова структура; д, е — структура двомолекулярних шарів. (Згідно з Khlobystov A.N., Britz D.A., Ardavan A., Briggs G.A.D. *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 245507)

Заповнення одношарових вуглецевих нанотрубок молекулами фулеренів, яке приводить до утворення стручків, відбувається за температур близько 500°C . Нагрівання такого стручка у вакуумі до температури приблизно 800°C і вище зумовлює об’єднання молекул фулерена і, зрештою, перетворення одновимірного ланцюжка цих

молекул на нову одношарову вуглецеву нанотрубку. Як результат, одношарова нанотрубка, заповнена фулеренами, перетворюється на двошарову (рис. 14.7). Оцінки за даними електронної мікроскопії дають відстань між шарами у такій двошаровій нанотрубі $0,36 \pm 0,03$ нм, що близько до значення 0,335 нм, типового для багатошарових графітових структур. Вказане значення не залежить від співвідношення між діаметрами вихідної нанотрубки і молекули фулерена.

Важливою перевагою подвійних вуглецевих нанотрубок, отриманих високотемпературним нагріванням стручків у вакуумі, є висока структурна досконалість внутрішньої трубки. Такий висновок випливає з результатів досліджень комбінаційного розсіювання, з яких випливає, що спектри комбінаційного розсіювання таких подвійних вуглецевих нанотрубок характеризуються аномально малою шириною резонансних ліній, зв'язаних з радіальними ди-хальними модами внутрішньої нанотрубки — значення ширини резонансних ліній, що відповідають внутрішній нанотрубі, приблизно на порядок величини менші за відповідні значення для ізольованої нанотрубки того самого діаметра. Це свідчить про надзвичайно низький вміст дефектів у внутрішній вуглецевій нанотрубі.

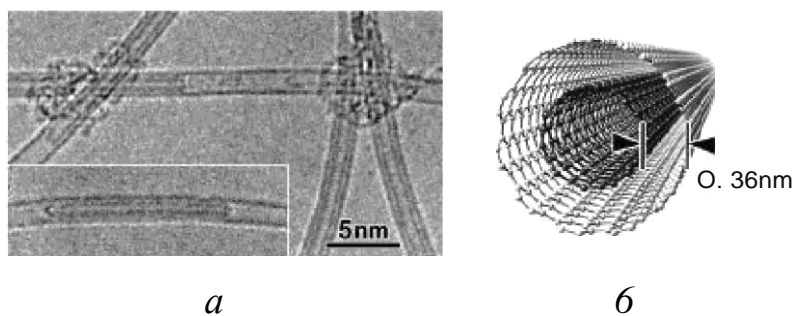


Рис. 14.7. Двошарова вуглецева нанотрубка, сформована у результаті високотемпературного нагрівання стручка, заповненого фулеренами C_{60} у вакуумі 10^{-6} Тор за температури 1200°C протягом 10 год: а — зображення, отримане за допомогою електронного мікроскопа на просвіт; б — комп'ютерне симульоване зображення. (Згідно з Bando S., Takizawa M., Hirahara K. et al. Chem. Phys. Lett. 337 {200a 48})

Вуглецеві нанотрубки можуть бути заповнені не тільки молекулами фулерена C_{60} , але також й іншими молекулами, зокрема C_{70} , які мають не сферичну, а подовгувату структуру. Наявність у молекули C_{70} двох відмінних розмірів, поздовжнього і поперечного,

може приводити до формування двох різних структур стручків, які відрізняються одна від одної характером орієнтаційного впорядкування молекул C_{70} всередині стручків. Таке припущення знайшло експериментальне підтвердження під час дослідження стручків, заповнених стандартно молекулами C_{70} методом дифракції рентгенівських променів. Дослідження виявило існування двох типів стручків, які відрізнялися середньою відстанню між центрами фулеренів C_{70} — $1,0 \pm 0,01$ і $1,1 \pm 0,01$ нм. Ці два типи стручків відповідають “поперечному” і “подовжньому” вибудовуванню молекул C_{70} у стручках.

Поряд з фулеренами стручкові структури можуть утворювати і нанотрубки, заповнені ендоедральними молекулами фулеренів, тобто молекулами фулеренів, у внутрішній порожнині яких є один або декілька інкапсульованих атомів. Структури, які при цьому утворюються, прийнято позначати $M_n@C_n$ SWNT, їхній вигляд зображенні електронної мікроскопії на просвіт для одностінних нанотрубок, заповнених різними фулеренами з інкапсульованими в них атомами різних металів у різній кількості, показано на рис. 14.8.

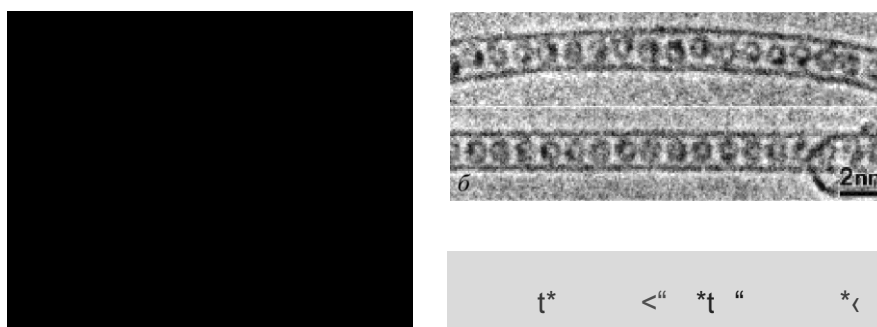


Рис. 14.8. Зображення стручка $Sc_{26} C_{84} SWCN$ (а) і $Gd@C_{82} SWCN$ (б), отримані за допомогою електронної мікроскопії на просвіт і (в) комп'ютерного моделювання стручка $Gd@C_{82} SWCN$. (Згідно з літ'юма S. Physica B, 323 (2002) 1)

Як зазначалося на початку параграфа, вуглецеві нанотрубки, які володіють надзвичайно високою пористістю, є дуже перспективним матеріалом для зберігання і транспортування газоподібних матеріалів, передовсім водню. Для заповнення внутрішньої порожнини вуглецевої нанотрубки воднем чи іншою речовиною необхідно вжити заходів для розкриття нанотрубок. За відсутності таких заходів поглинання водню відбувається внаслідок заповнення проміжків між

нанотрубками у жмутах, а також адсорбції на зовнішній поверхні трубки.

Щоб забезпечити проникнення молекул водню в найдрібніші пори і порожнини вуглецевих структур, розмір яких співмірний з поперечником молекули водню, заповнювати такі наноструктури молекулярним воднем доводиться за високих і надвисоких тисків газу — в десятки і сотні атмосфер. Існує й альтернативний спосіб вирішення проблеми заповнення вуглецевих нанотрубок воднем. Він ґрунтується на тому, що вуглецеві нанотрубки володіють переважно доброю електричною провідністю. У поєднанні з їхньою високою питомою поверхнею це дає змогу використовувати для заповнення вуглецевих структур воднем електрохімічні процеси. У такому разі заповнення матеріалу газоподібною речовиною відбувається внаслідок перебігу поверхневої електрохімічної реакції. За такого підходу проникнення молекул у пори забезпечується за рахунок впливу електричного поля на заряджену частинку, взаємодія якої з поверхнею провідного електрода приводить до утворення молекули або атома водню поблизу цієї поверхні.

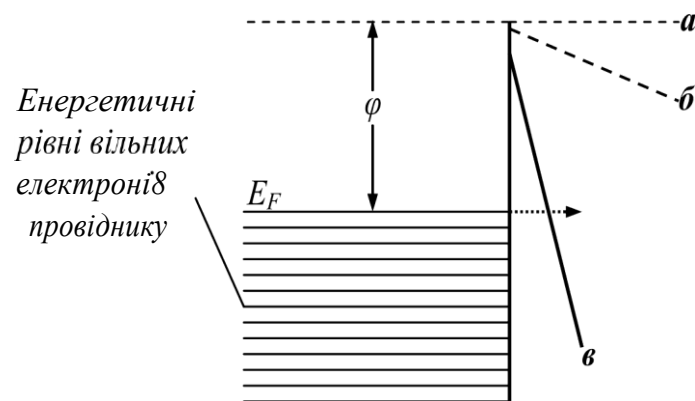
14.4. ЕМІСІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОТРУБОК

Одними з найцікавіших у прикладному аспекті властивостей вуглецевих нанотрубок є їхні емісійні властивості — властивості, пов'язані зі здатністю нанотрубок інтенсивно випромінювати електрони у холодному стані. Холодне, тобто без затрат додаткової теплової енергії, випромінювання електронів нанотрубками спричинене явищем автоелектронної, або як його ще називають — польової, емісії. Суть явища автоелектронної емісії полягає у випромінюванні електронів провідними твердими і рідкими тілами під впливом зовнішнього електричного поля E високої, зазвичай близько або більше за 10^6 В/см, напруженості. Пояснюється це явище тунельним ефектом через потенціальний бар'єр, висота і ширина якого в умовах автоелектронної емісії керуються прикладним електричним полем.

Вільні електрони у приповерхневому шарі провідника — це електрони на краю достатньо глибокої (близько одного-двох електрон-вольт), наближеної до прямокутної потенціальної ями, глибина якої визначається роботою виходу ϕ електрона з металу.

Якщо знехтувати перехідною (в енергетичному аспекті) областю між металом і вакуумом, то ситуація схематично виглядає так, як показано на рис. 14.9, .

За звичайних умов електрони не можуть покинути поверхню провідника і вийти назовні, оскільки теплова енергія на один-два порядки менша за висоту потенціального бар'єра. Але ситуація кардинально змінюється в разі наявності сильного електричного поля, яке приводить до зменшення як висоти потенціального бар'єра для електрона, так і його ширини (рис. 14.9, в). У результаті цього виникає відмінна від нуля імовірність тунелювання електрона крізь такий потенціальний бар'єр скінченної ширини, яка буде тим більшою, чим сильнішим буде прикладене зовнішнє електричне поле. Це і спричиняє автоелектронну (холодну) емісію електронів з поверхні провідника у сильних електричних полях.



*Рис. 14.9. До пояснення явища автоелектронної емісії:
φ – робота виходу електрона з металу. E_F – рівень Фермі. Форма потенціального бар'єра на поверхні провідника: а – за відсутності електричного поля; б – у слабкому електричному полі; в – у сильному електричному полі. Горизонтальна стрілка – тунелювання електрона крізь потенціальний бар'єр*

Якщо вектор напруженості зовнішнього електричного поля орієнтовано перпендикулярно до плоскої металевої поверхні, то у найпростішому випадку густина струму автоелектронної емісії J з цієї поверхні як функція напруженості прикладеного поля E на границі провідника може бути подана формулою Фаулера—Нордгейма

$$J = C_1 E^2 \exp\left(-\frac{C_2}{E}\right) \quad (14.4)$$

де

$$C_1 = \frac{e}{8\pi h t^2(y) \varphi}, \quad C_2 = \frac{8\pi \sqrt{2m}}{3he} \varphi^{3/2} g(y), \quad (14.5)$$

e – заряд електрона; h – стала Планка; φ – робота виходу електрона для цього провідника; $y = (eE)^{1/2} / \varphi$, функції $t(y)$ і $g(y)$ – функції, що повільно змінюються і які з задовільною точністю можна апроксимувати як i і $s i - 2$

Формула (14.4) справедлива за умови, що температура емітера набагато менша за характеристичну енергію Фермі провідника, що еквівалентно стану сильного виродження електронного газу, а показник експоненти набагато більший за одиницю. Як видно, густина струму автоелектронної емісії дуже чутлива до роботи виходу електрона з поверхні провідника і в електричних полях великої напруженості — близько 10^7 В/см — може досягати гігантських значень на рівні 10^7 А/см².

Реальні вольт-амперні характеристики автоелектронної емісії можуть істотно відрізнятися від таких, що задаються простим модельним співвідношенням (14.4). Основною причиною цього є наявність на поверхні реальних емітерів різних мікронеоднорідностей і виступів. Напруженість електричного поля в околі таких виступів може в декілька разів перевищувати середнє значення, яке визначається як відношення падіння напруги U між катодом і анодом до величини відстані L між ними. Зазначене явище називається ефектом підсилення електричного поля на неоднорідностях. Внаслідок цього ефекту струм автоелектронної емісії в реальних умовах зазвичай на 1—2 порядки переважає значення, яке визначається формулою Фаулера — Нордгейма.

Кількісною мірою ефекту підсилення електричного поля поблизу поверхні провідника є коефіцієнт $D = E/V$, де E — напруженість електричного поля поблизу поверхні; V — прикладена напруга. Для ідеально гладкої поверхні $D = 1/L$. Для циліндричного провідника, що має сферичне закінчення радіуса R , величина $D \sim A/R$, де A — числовий коефіцієнт, близький до 0,2. Отже, електричне поле поблизу гострого виступу, який характеризується відношенням довжини циліндра до радіуса (так званим аспектним відношенням) L/R , приблизно в $0,2L/R$ перевищує його середнє у міжелектродному проміжку значення.

Для отримання великих електричних полів за порівняно низьких напруг живлення застосовують особливу геометрію емітера у вигляді тонкої голки, яка концентрує електричне поле. У вуглецевій нанотрубці така форма закладена від природи – її довжина переважає радіус на порядки величини. Завдяки цьому електричне поле в околі нанотрубки в сотні разів перевищує середнє у міжелектродному проміжку значення. Як наслідок, емісійні властивості вуглецевих нанотрубок проявляються за значно нижчих значень прикладеної напруги порівняно з традиційними автоемісійними катодами, які виготовляють на основі макроскопічних металевих голок.

Необхідно зазначити, що характер автоелектронної емісії вуглецевих нанотрубок у багатьох аспектах відрізняється від викладеної ідеалізованої моделі. Передовсім ці відмінності пов'язані з тим, що вуглецеві нанотрубки володіють істотно анізотропними характеристиками, які, до того ж, залежать від структурних особливостей нанотрубки, таких, як киральність і діаметр. Вуглецеві нанотрубки можуть вести себе як метали або як напівпровідники. Все це призводить до значного розкиду емісійних характеристик індивідуальних нанотрубок, що формують той чи інший конкретний макроскопічний зразок.

Емісійні властивості індивідуальної вуглецевої нанотрубки залежать не тільки від її геометрії, але також і від того, є така нанотрубка ізольованою чи має близько розташованих аналогічних сусідів. В останньому випадку, особливо за щільного розташування нанотрубок, сусіди будуть екранувати електричне поле один одного, внаслідок чого коефіцієнт підсилення електричного поля буде значно нижчим, ніж у індивідуальної нанотрубки, яка має вигляд гострої голкоподібної нерівності над плоскою поверхнею підкладки.

Наведені прості міркування підтверджуються і результатами модельних числових розрахунків потенціалу електричного поля, коефіцієнта підсилення електричного поля і густини струму електронної емісії, які подано на рис. 14.10. Розрахунок здійснювався для різних значень середньої відстані між емітерами, якими були вибрані нанотрубки заввишки 1 мкм і діаметром в 2 нм, які з різною щільністю заповнюють поверхню підкладки.

Крім підтвердження того очікуваного результату, що щільність еквіпотенціальних ліній, а відтак і напруженість електричного поля, яка зв'язана з потенціалом співвідношенням $E = -d\phi/dr$, є найвищою

біля гострих закінчень трубок, модельні розрахунки показали, що існує оптимальна середня відстань між трубками, за якої досягається максимальне значення густини струму емісії (рис. 14.10, в). Для використаних модельних значень геометричних розмірів емітерів ця відстань дорівнює близько 2 мкм, що приблизно вдвічі перевищує висоту окремого емітера. Це дає підстави очікувати, що саме подвоєна відстань між емітерами порівняно з їхньою висотою є оптимальною для забезпечення найвищих емісійних характеристик масиву нанотрубок, однорідно розподілених плоскою поверхнею.

Наявність оптимальної відстані між емітерами, яка забезпечує максимальну густину струму емісії, зв'язана з тим, що за низької щільності емітерів густина струму емісії зростає, якщо кількість цих емітерів, а отже, і їхня щільність, збільшується. Як бачимо з рис. 14.10, в, це наростання зі зменшенням відстані між емітерами відбувається доволі повільно. За високої щільності емітерів зростання струму емісії, зумовлене збільшенням кількості емітерів на підкладці, перекривається зниженням емісійної здатності окремо взятих нанотрубок внаслідок різкого зниження коефіцієнта польового підсилення індивідуальної нанотрубки (рис. 14.10, б). Граничний випадок нульової відстані між емітерами відповідає ситуації плоскої провідної поверхні.

Відповідно до залежності Фаулера – Нордгейма (14.4) густина струму автоелектронної емісії повинна монотонно зростати зі збільшенням прикладеної напруги. Насправді ж таке зростання спостерігається лише в обмеженій області значень прикладеної напруги. Коли прикладена напруга перевищує деяке значення, густина струму емісії досягає насичення і її зростання практично припиняється. Ці особливості автоелектронної емісії відображають дані, наведені на рис. 14.11, а.

Граничні значення струму електронної емісії вуглецевих нанотрубок, отримані різними дослідниками, характеризуються розкидом у межах кількох порядків величини. Це вказує на те, що величина обмеження електронної емісії залежить від умов вирощування нанотрубок та очищення матеріалу, а також може свідчити про існування різних механізмів такого обмеження. Детальними дослідженнями показано, що насичення струму емісії зв'язано, передусім, з наявністю на емітувальній поверхні адсорбованих атомів домішки, які викликають збільшення струму емісії приблизно на два порядки. Скрупульозне очищення поверхні

вуглецевих нанотрубок від домішок приводить до зниження струму емісії на два порядки і ліквідування ефекту насичення струму, який у цьому разі доволі добре описується залежністю Фаулера — Нордгейма (рис. 14.11, б).

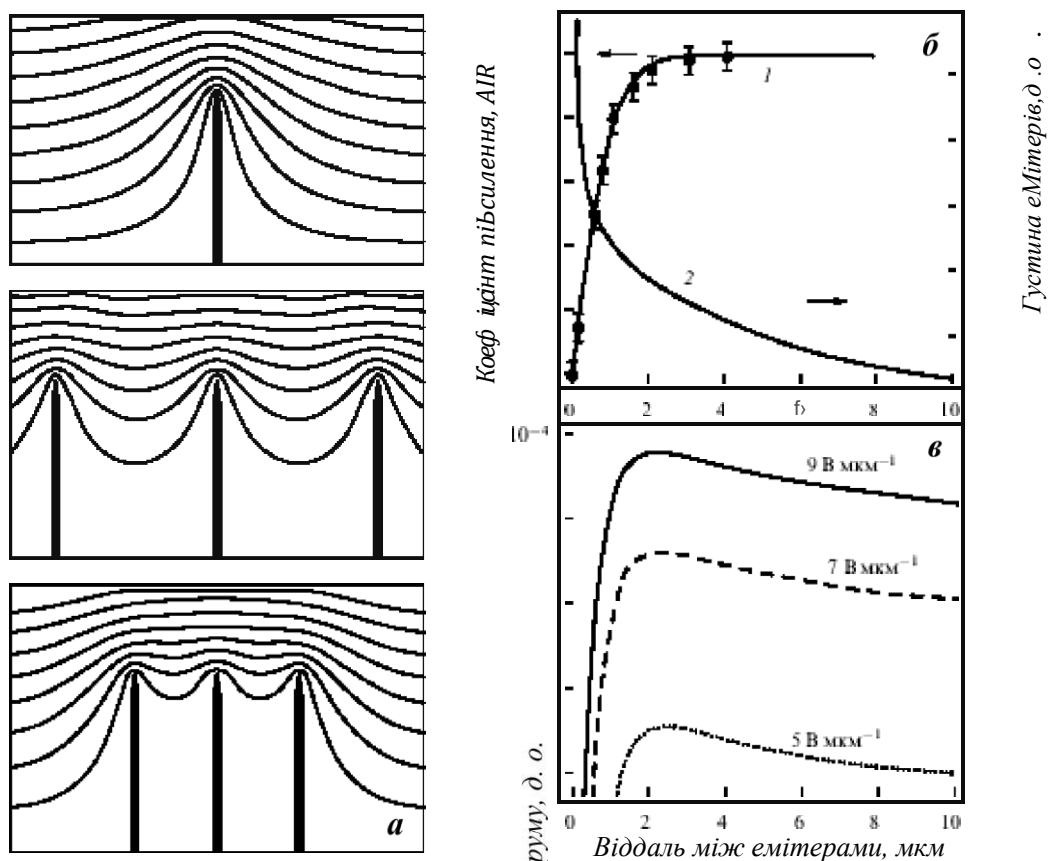


Рис. 14.10. Результати розрахунків просторового розподілу електричного поля та емісійних характеристик одношарових вертикально розташованих нанотрубок завдовжки 1 мкм і діаметром 1 нм за різних значень середньої відстані між ними: а — криві постійного потенціалу електричного поля, розраховані для відстаней між трубками в 4 мкм (верхній рисунок), 1 мкм (середній рисунок) і 0,5 мкм (нижній рисунок); б — залежність коефіцієнта підсилення електричного поля (1) і густини емітерів (2) від середньої відстані між емітерами; в — залежність густини струму емісії від середньої напруженості електричного поля. (Згідно з Nilsson L et al. Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2071)

Існування двох емісійних станів одношарових вуглецевих нанотрубок, що відрізняються наявністю або відсутністю поверхневих адсорбатів, підтверджено великою кількістю експериментальних досліджень.

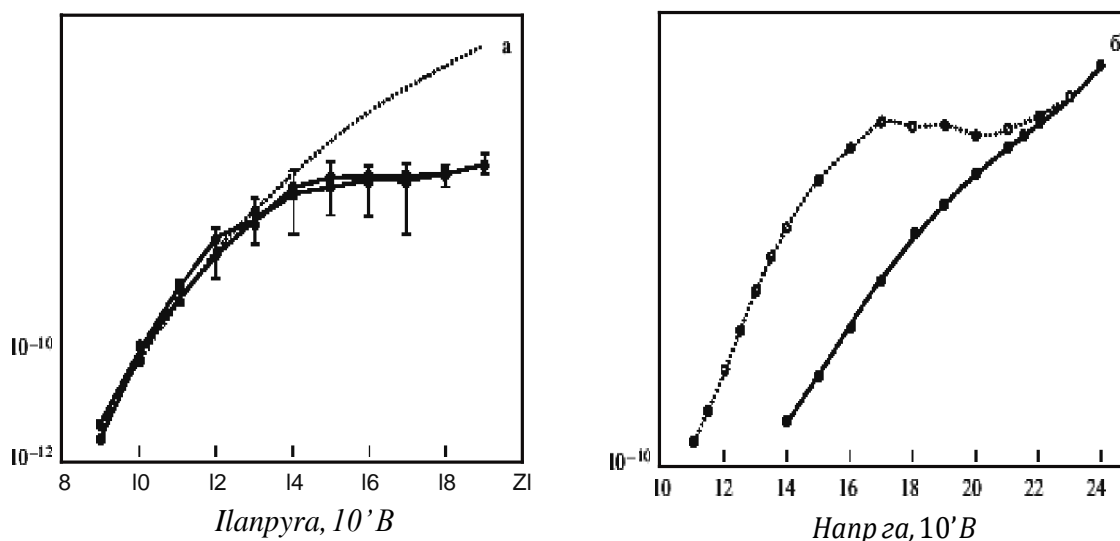


Рис. 14.11. а — вольт-амперні характеристики індивідуальної "одношарової" нанотрубки. Пунктиром показана розрахункова залежність Фаулера—Нордгейма (8.1); б — вольт-амперні характеристики індивідуальної "одношарової" нанотрубки за наявності (пунктирна лінія) і за відсутності (суцільна лінія) адсорбатів. (Згідно з Dean K.A., Chalamala B.R. Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 375)

Згідно зі співвідношенням Фаулера — Нордгейма емісійні властивості вуглецевої нанотрубки значною мірою визначаються її роботою виходу. Експериментальні значення цього важливого параметра, визначені різними дослідниками, як і багато інших параметрів, про які йшлося, теж сильно відрізняються між собою. Очевидно, взагалі некоректно вести мову про єдине значення роботи виходу для вуглецевих нанотрубок як таких. По-перше, різні нанотрубки мають різну електронну структуру, що відображається на роботі виходу. По-друге, нанотрубки можуть бути закритими або відкритими, що теж має значення для величини цього параметра. Яку роль можуть відігравати у процесах емісії адсорбовані елементи, ми щойно розглядали і вони теж визначатимуть здатність електрона покинути нанотрубку. Все це разом узятє, як і інші можливі чинники, про які не згадувалося, свідчить про те, що робота виходу для різних вуглецевих нанотрубок повинна бути загалом різною.

Значення роботи виходу електрона вуглецевих нанотрубок, одержані різними дослідниками, не надто сильно відрізняються від відповідних величин для графіту, які, за наявними даними, лежать у межах 4,4—5,0 еВ, а і-ї середнє значення, яке однаково задовільно може бути застосовано як до одношарових, так і до багатошарових

нанотрубок, становить $5,26 + 0,85$ еВ. Водночас наразі немає відповіді на питання, як залежить значення цього параметра від діаметра і кількості шарів одношарової нанотрубки, чим визначається значення роботи виходу електрона для багатошарової нанотрубки, як вона залежить від наявності дефектів і згинів одношарових та багатошарових нанотрубок. А ці дані дуже важливі для оцінки реальних перспектив практичного використання вуглецевих нанотрубок як емітерів.

Контрольні питання і завдання

1. Проаналізуйте причини і наслідки специфіки розсіювання вільних одновимірних носіїв заряду за низьких температур.
2. Порівняйте електропровідність вуглецевих нанотрубок і металів та сформулюйте корисні наслідки щодо можливостей практичного використання нанотрубок, які випливають з цього порівняння.
3. Поясніть фізичні причини високої електропровідності вуглецевих нанотрубок.
4. Наведіть відомі вам експериментальні свідчення прояву балістичної провідності у вуглецевих нанотрубках та поясніть, у чому вона полягає.
5. Поясніть специфіку формування загальної електропровідності багатошарової вуглецевої нанотрубки й опишіть умови, за яких така нанотрубка буде добрим провідником.
6. Поясніть причини і наслідки впливу вакансій на величину електропровідності вуглецевих нанотрубок.
7. Опишіть відомі вам методи експериментального визначення електропровідності вуглецевих нанотрубок та проаналізуйте їх переваги і недоліки.
8. Оцініть значення питомої поверхні вуглецевої нанотрубки.
9. Оцініть граничну адсорбційну здатність вуглецевої нанотрубки на прикладі конкретних речовин.
10. Поясніть фізичну природу і можливості практичного використання високих адсорбційних властивостей вуглецевих нанотрубок.
11. Опишіть можливі технологічні способи заповнення вуглецевих нанотрубок воднем, металами та їхніми сполуками.

12. Чим і як контролюється геометрична структура молекулярного порядку, який виникає у разі заповнення вуглецевих нанотрубок фулеренами.
13. Поясніть суть явища автоелектронної емісії, його фізичну природу.
14. Поясніть зв'язок між явищем автоелектронної емісії і процесом тунелювання електронів крізь потенціальний бар'єр.
15. Запишіть та проаналізуйте найпростіші співвідношення для густини струму автоелектронної емісії.
16. Запишіть формулу Фаулера—Нордгейма і поясніть, чому доволі часто реальні вольт-амперні характеристики автоелектронної емісії вуглецевих нанотрубок істотно відрізняються від таких, що задаються цим простим модельним співвідношенням.
17. Поясніть, від чого, чому і як залежать емісійні властивості індивідуальної вуглецевої нанотрубки.
18. Поясніть, чому емісійні властивості вуглецевих нанотрубок проявляються за значно нижчих значень прикладеної напруги, ніж у традиційних автоемісійних катодах, які виготовляють на основі металевих голок.
19. Поясніть можливості практичного використання високої емісійної здатності вуглецевих нанотрубок.
20. Узагальніть можливості практичного використання вуглецевих нанотрубок та сформулюйте фізичні засади, на яких вони ґрунтуються.

ВЛАСТИВОСТІ НУЛЬВИМІРНИХ СТРУКТУР

Нульвимірні структури (квантові точки) як представники систем зниженої вимірності мають, природно, багато спільних рис з одновимірними і двовимірними системами, які визначаються квантуванням енергетичного спектра електронів внаслідок обмеження їхнього руху. Але існує одна принципова відмінність нульвимірних систем від інших квантово-розмірних структур вищої вимірності. У квантовій точці, на відміну від квантового шару чи квантової нитки, властивості електронів у жодний спосіб не можна описати на основі уявлень про газ вільних квазічастинок. Уявлення про газ передбачає можливість хоча б якогось вільного руху, що у квантовій точці неможливо в принципі. Тому всі зміни, які відбуваються в стані електронів у квантових точках під впливом зовнішніх збурень, зводяться не до їхнього переміщення у реальному просторі, а до енергетичних переходів між різними квантовими енергетичними рівнями нульвимірної системи.

Специфіка нульвимірних систем, обмежених в усіх напрямках розмірами у декілька нанометрів, визначає і специфіку їхньої поведінки під впливом зовнішніх збурень, а також специфіку перебігу тих чи інших фізичних процесів у системах, які містять квантові точки. До перших передовсім можна зарахувати специфіку спектрів поглинання і випромінювання світла квантовими точками, до других — так зване явище кулонівської блокади й одноелектронні процеси.

15.1. ПОГЛИНАННЯ СВІТЛА НУЛЬВИМІРНИМИ СТРУКТУРАМИ

Зважаючи на характер енергетичної структури $0D$ систем, наперед зрозуміло, що поглинання світла квантовими точками повинно мати особливості, що проявлятимуться у вибіркового поглинанні світла певних частот, яке зумовлюється переходами електронів під впливом світла з нижчих на вищі енергетичні рівні.

Саме тому вивчення спектрів поглинання світла квантовими точками є одним з найпотужніших методів дослідження енергетичної структури точок та електронних процесів у них.

Якщо енергія кванта світла, що падає на кристалічне утворення, стає співмірною чи переважає ширину його забороненої зони, розпочинається міжзонне поглинання світла, що зумовлюється переходами електронів з валентної зони в зону провідності. За рахунок кулонівського притягання між електроном і діркою можуть виникати їхні зв'язані стани, які отримали назву екситонів. *Екситон* — це зв'язаний стан електрона і дірки, який виникає у результаті кулонівського притягання між ними й існує в кристалі як єдине ціле. Екситонне поглинання світла проявляє себе тим сильніше, чим нижча температура. З іншого боку, як ми вже не раз наголошували, ефекти квантування енергетичного спектра структур нанометрових розмірів також найбільш рельєфно проявляють себе за низьких температур. Звідси логічно випливає, що процеси міжзонного поглинання у квантових точках за температур, при яких виявляються їхні квантові властивості, повинні мати екситонний характер.

Щоб краще зрозуміти суть екситонних процесів поглинання світла у квантових точках, згадаємо спочатку коротко деякі найпринциповіші характеристики екситонного поглинання для звичайних 3D кристалів. У кристалі енергія притягання між електроном і діркою, яку називають енергією зв'язку екситона, задається співвідношенням, подібним до енергії електрона в атомі водню:

$$E_b = \frac{m_r e^4}{23^2 2^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \quad (15.1)$$

де ϵ — діелектрична стала кристала; m_r — приведена маса електрона і дірки $\cdot \frac{m_e}{\epsilon}$ (m_e — маса електрона); m_h — ефективна маса дірки. Квантовий стан з $n = 1$ відповідає основному стану екситона, квантові стани з $n \geq 2$ — його збудженим станам.

Енергію зв'язку екситона в основному стані називають ще екситонним ридбергом Ry' :

$$Ry^* = \frac{m_r e^4}{2 \hbar^2 \epsilon^2} = \frac{\hbar^2}{2 m_r a_B^2}, \quad (15.2)$$

де величина

$$a_B = \frac{\varepsilon \hbar^2}{m_r e^2} \quad (15.3)$$

і називається борівським радіусом екситона. Підставивши у (15.3) значення фізичних сталих, одержимо

$$a_B = 4,2 \cdot 10^{-8} \frac{(\varepsilon/\varepsilon_0)}{(m_r/m_e)} \text{ см} \quad (15.4)$$

Якщо для оцінок реальних значень борівського радіуса екситона у напівпровідниках підставити у (15.4) параметри, наприклад, такого прямозонного напівпровідника, як ІПА $\hbar \varepsilon = 0,302 \cdot 10^{-14}$ Дж — то отримасмо $a_B = 3$ нм. Для порівняння, стала кристалічної ґратки InAs $a_0 = 0,6058$ нм.

Коли енергія кванта світла $h\nu$, що падає на кристал, досягає значення $h\nu = E_g + Ry'$, де E_g — Ширина забороненої зони кристала, починається інтенсивне поглинання світла, пов'язане з утворенням екситонів. Енергія зв'язку екситона порівняно мала. Тому на шкалі енергій екситонне поглинання розташовується дуже близько до власного поглинання світла, але відрізняється від нього деякими характерними проявами:

- Власне поглинання світла супроводжується появою і різким зростанням фотопровідності. Під час екситонного поглинання світла фотопровідність відсутня.
- Екситонне поглинання завжди починається за енергій, менших за порогове значення енергії для міжзонного поглинання.
- Міжзонне поглинання у прямозонному напівпровіднику описується плавною залежністю коефіцієнта поглинання α від енергії кванта світла $A(h\nu - E_g)$ — деяка стала.

• Екситонне поглинання починається різким пікоподібним зростанням α за енергії кванта світла $h\nu = E_g + Ry'$ (рис. 15.1). Загалом таких піків може спостерігатися декілька залежно від того, виникає в результаті поглинання основний чи збуджений стан екситона. Інтенсивність піків екситонного поглинання, що відповідають різним станам екситона, відповідно до правила Елліота пропорційна до $1/n^3$, тобто всі наступні піки є набагато менш інтенсивними за основний. Коли енергія світлового кванта починає істотно перевищувати ширину

забороненої зони напівпровідника, крива поглинання переходить у залежність $\alpha(\omega)$, характерну для міжзонного поглинання без урахування кулонівської взаємодії електрона і дірки.

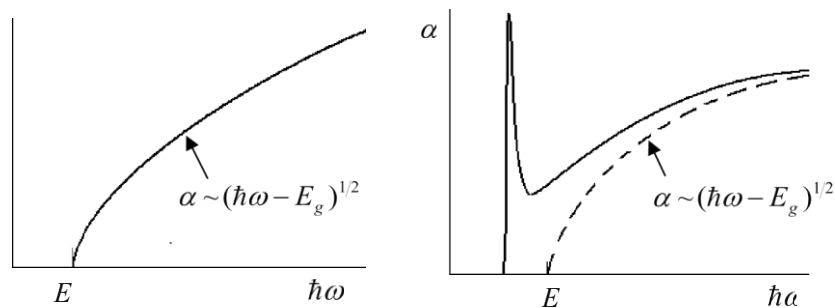


Рис. 15.1. Типовий вигляд спектрів міжзонного (ліворуч) й екситонного (праворуч) поглинання світла у 3D прямозонному напівпровіднику

А тепер повернемося до характеристики спектрів екситонного поглинання квантовими точками. Зрозуміло, що для таких малих об'єктів принципового значення набуває радіус екситона. Борівський радіус екситона може бути як більшим, так і меншим за характерні розміри квантової точки. Співвідношення цих величин важливе у тому аспекті, що від нього залежить, як відбувається квантування руху екситона.

КВАНТОВІ ТОЧКИ ВЕЛИКОГО РАДІУСА

Аналіз оптичних спектрів квантових точок у загальному випадку, тобто за довільного співвідношення між радіусом квантової точки і борівським радіусом екситона, доволі складний. Він, як зазвичай у фізичних дослідженнях, спрощується для граничних випадків, якими відносно нашої ситуації є так звані квантові точки великого і малого радіусів.

Квантова точка великого радіуса — це кристалічне утворення, радіус якого a набагато більший за a_B урахуванням наведених вище кількісних оцінок значення борівського радіусу екситона, така ситуація є цілком реальною, оскільки a_B у напівпровідниках за порядком величини становить одиниці нанометрів, а квантово-розмірні ефекти за низьких температур виникають уже за обмежень розмірів у десятки-сотні нанометрів. У разі квантової точки великого

радіуса екситон можна розглядати як механічну частинку, без урахування його внутрішньої структури, а енергію екситона подавати у вигляді суми кінетичної енергії $ME(a)$ центра мас і енергії кулонівської взаємодії електрона і дірки в основному стані. За таких умов відбувається квантування руху екситона як цілого.

У найпростішому наближенні поведінка екситона у квантовій точці великого радіуса, коли

$$a \gg a_B \quad (15.5)$$

це поведінка частинки масою m — m , $+0h$ у нескінченно глибокій сферично симетричній потенціальній ямі радіуса a . Розв'язок рівняння Шредінгера для цього випадку є подібним до отриманого нами вище для одновимірної нескінченно глибокої прямокутної потенціальної ями завширшки a з урахуванням обмеження руху частинки в усіх трьох напрямках, і тому енергію основного стану екситона $ME(a)$ як цілого можна записати:

$$ME(a) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2Ma^2}, \quad (15.6)$$

Вираз (15.6) зручно подати через екситонний рідберг і борівський радіус екситона:

$$ME(a) = \frac{m_r}{M} \left(\frac{na_B}{a} \right)^2 Ry \quad (15.7)$$

З рівняння (15.7) бачимо, що для квантової точки великого радіуса поправка до енергії екситона, яка визначається квантуванням його руху як цілого $ME(a)$, є набагато меншою за енергію зв'язку екситона Ry . Енергія першого максимуму в спектрі екситонного поглинання квантової точки великого радіуса E_1 буде:

$$E_1 = E_g^0 - Ry^* + ME(a), \quad (15.8)$$

а спектр поглинання схематично матиме вигляд, показаний на рис. 15.2.

Якщо нерівність (15.5) перестас виконуватися строго, тобто радіус квантової точки зменшуватиметься, стане неприйнятним розглядати екситон як механічну частинку, а його енергію розраховувати так, як про це говорилося вище. У такому разі необхідно розв'язувати

рівняння Шредінгера для електрона і дірки в 3D потенціальній ямі з урахуванням кулонівської взаємодії між ними.

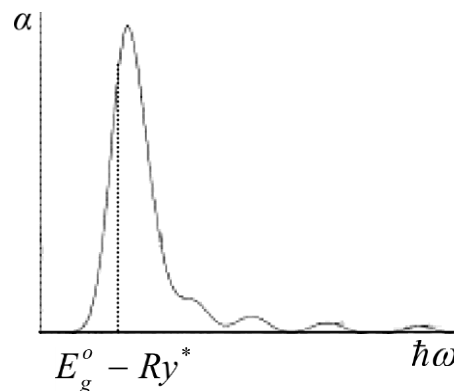


Рис. 15.2. Спектр екситонного поглинання світла квантової точки великого радіуса

КВАНТОВІ ТОЧКИ МАЛОГО РАДІУСА

Якщо радіус квантової точки a набагато менший за a_B то відносно екситона це так звана квантова точка малого радіуса. Щоб квантову точку можна було вважати такою, що вже сформувалася, її розміри повинні містити достатньо багато елементарних комірок кристалічної структури. Тому математично умову квантової точки малого радіуса можна записати як

$$a \ll a \ll a_B. \quad (15.9)$$

де a — період ґратки матеріалу квантової точки. Для таких квантових структур вже не можна розглядати екситон як механічну частинку, оскільки така частинка вже не “поміщається” у квантову точку. Цей випадок відповідає незалежному квантуванню руху електрона і дірки, які утворюють екситон.

Якщо квантову точку розглядати як нескінченно глибоку тривимірну потенціальну яму, то у нульовому наближенні, по-перше, форма ями стає неважливою, а, по-друге, можна обмежитись розглядом рівняння Шредінгера з гамільтоніаном, який містить тільки оператори кінетичної енергії електрона і дірки. Власне це і означає, що для квантової точки малого радіуса енергетичний спектр електрона E_e і дірки E_h квантуються незалежно:

$$E_e = E_c + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m_e a^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (15.10)$$

У такому разі оптичний перехід між найвищим енергетичним рівнем валентної зони квантової точки \hbar і найнижчим енергетичним рівнем зони провідності і ($n = 1$) відповідає енергії:

$$\Delta E_{1sh}^{1se} = (E_c - E_v) + \frac{ZgZ}{2a} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n^2} \right) - E_c \left(\frac{a}{\dots} \right) \quad (15.11)$$

Зі співвідношення (15.11) бачимо, що квантування руху електрона і дірки у квантовій точці малого радіуса зміщує енергію переходу в короткохвильову область спектра відносно такої у 3D кристалі, а величина зміщення обернено пропорційна до квадрата радіуса квантової точки. Якщо врахувати кулонівську взаємодію між електроном і діркою, яка виникає під час поглинання кванта світла, то виникне додаткове зміщення лінії поглинання, але тепер у довгохвильову область спектра, величина якого „ виявляється обернено пропорційною до радіуса квантової точки:

$$kE \dots C e^2 / a \epsilon, \quad (15.12)$$

де C — деякий коефіцієнт, який залежить від конкретної форми квантової точки. Отже, за дуже малих радіусів квантових точок поправки до положення спектральних ліній, які вносять розмірне квантування руху носіїв заряду, набагато істотніші за екситонні поправки, оскільки перші зростають за законом a^{-2} а другі — за законом a^{-1} . Внаслідок цього мінімальна енергія екситонного переходу у квантовій точці відповідає енергії, більшій за ширину забороненої зони E_g . Вихідного напівпровідника, тоді як для масивного зразка лінії екситонного поглинання E_{sh} лежать в області енергій, менших за ширину забороненої зони напівпровідника:

$$E_{sh} = E_g + \dots \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (15.13)$$

За достатньо малого радіуса квантової точки a зміна енергії переходу за рахунок квантово-розмірного ефекту може на порядок-два переважати енергію зв'язку екситона в кристалі і за порядком

величини наближатися до значення E_g , а також до величини потенціального бар'єра у реальних квазінульвимірних структурах. У такому разі необхідно в явному вигляді враховувати висоту потенціального бар'єра. Врахування скінченної висоти бар'єра, які варто очікувати, веде до зниження енергії основного стану екситона.

Інша особливість спектрів екситонного поглинання квантових точок пов'язана з правилами відбору.

Правила відбору для об'єктів, що розглядаються, уможливають переходи тільки між рівнями з однаковими значеннями головного та орбітального квантових чисел електронів і дірок. Це приводить до того, що спектр поглинання вихідного кристала, який в області енергій, більших за ширину забороненої зони, має вигляд плавної кривої

$$\alpha(\hbar\omega) = \pi A \frac{m_r e^4}{23^2 3^2} \frac{e!}{sh\{zq\}}, \quad (15.14)$$

де A — стала, яка входить у співвідношення для коефіцієнта міжзонного поглинання за прямих дозволених міжзонних переходів, а параметр — це

$$\zeta = \frac{m_r e^4}{20^2 a} \frac{1}{2} \quad (15.15)$$

вироджується у набір дискретних ліній, положення яких визначається розмірами квантової точки. Зазначені особливості спектрів екситонного поглинання квантових точок малого радіуса ілюструє рис. 15.3.

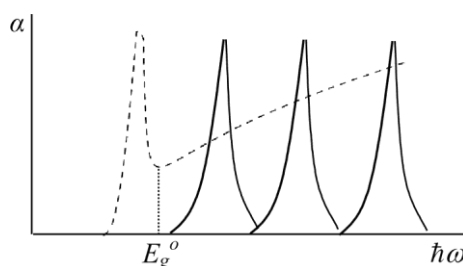


Рис. 15.3. Спектр поглинання ідеальної квантової точки малого радіуса. Для порівняння показано спектр поглинання ідеального 3D кристала (пунктирна лінія)

Дискретність оптичного спектра квантової точки малого радіуса і його залежність від кількості атомів у точці робить її подібною до

атомів, для яких положення дискретних спектральних ліній визначається кількістю нуклонів у ядрі. Тому квантові точки малого радіуса часто називають “надатомами” або “штучними атомами”.

На закінчення необхідно сказати декілька слів щодо правомірності застосування концепції екситонів до квантових точок малого радіуса. Кореляції в русі електрона і дірки в квантовій точці, а також та обставина, що під час поглинання фотона завжди одночасно народжуються електрон і дірка, між якими завжди існує кулонівське притягання, роблять обґрунтованим використання для позначення елементарного збудження в електронній підсистемі квантової точки розмірами a та a_0 терміна “екситон у квантовій точці”. Водночас абсолютно очевидно, що властивості такого екситона істотно відрізняються від властивостей водневоподібного екситона в об’ємному кристалі і ці відмінності повинні виникати хоча б з таких міркувань.

Під час розрахунків енергії зв’язку екситона і його радіуса використовується поняття статичної діелектричної проникливості. Але діелектрична проникливість як характеристика середовища є поняттям макроскопічним, що не відповідає вже умовам квантової точки малого радіуса. Відповідно її застосування до такого утворення потребує додаткового обґрунтування, щонайменше — урахування можливої залежності проникності від розмірів квантової точки.

Ще більші проблеми виникають із застосуванням поняття ефективної маси для опису властивостей екситонів у квантовій точці, оскільки воно вимагає існування трансляційної симетрії системи, тобто є застосовним тільки до вільних носіїв заряду в кристалі.

Тому природно виникає запитання: починаючи з якої мінімальної кількості атомів у квантовій точці чи починаючи з яких її розмірів порівняно зі сталою Гратки можна користуватися поняттями діелектричної проникливості як деякої сталої характеристики середовища та ефективної маси носіїв заряду, що описує їхній вільний рух. Наявні експериментальні дані свідчать про те, що ці поняття можна застосовувати, починаючи з квантових точок розмірами у декілька сталих кристалічної ґратки, тобто розмірами близько десятків ангстрем. Вочевидь це є проявом загального принципу близькодії, згідно з яким визначальний вплив на поведінку частинки в тому чи іншому середовищі створює її найближче оточення.

15.2. КВАНТОВІ ТОЧКИ І БАР'СРНІ СТРУКТУРИ. КУЛОНІВСЬКА БЛОКАДА

Розглянемо одне цікаве і практично важливе явище, пов'язане з протіканням струму електричним колом, що містить квантову точку. Її можна впровадити в бар'срну структуру на зразок того, як показано на рис. 15.4, де квантова точка відділена потенціальними бар'срами від провідних контактів, що формують стік і витік для електронів.

Щоб перенести електричний заряд на квантову точку, треба виконати деяку роботу, пропорційну до заряду Q , що міститься на квантовій точці. Якщо скористатися поняттям смності квантової точки C , то ця робота, віднесена до одиниці заряду, що переноситься, дорівнюватиме потенціалу квантової точки U :

$$V = \frac{Q}{C}. \quad (15.16)$$

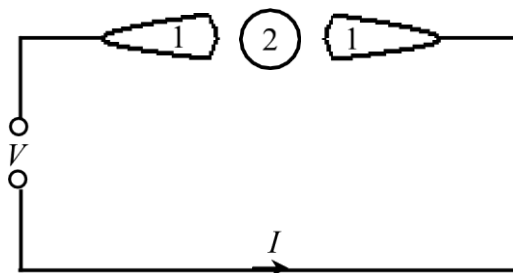


Рис. 15.4. Квантова точка (2) в тунельному бар'срі між стоком і витіком (1), увімкненими у зовнішнє електричне коло

Якщо квантова точка має форму сфери радіуса r , то її смність

$$C = 4\pi r \epsilon_0 \epsilon, \quad (15.17)$$

де ϵ — діелектрична проникність середовища, що оточує квантову точку, а $\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ Ф / м}$ — діелектрична стала вакууму.

Хоча зазвичай поняття смності застосовують до систем з двох чи більше провідників, розділених діелектричними прошарками, його застосовують і до окремо взятого предмета, наприклад, тієї ж таки сфери. За замовчуванням вважається, що другим провідником є також сфера, але нескінченно великого радіуса. Тому якщо на цій сфері розміщений заряд $+Q$, то заряд протилежного знака $-Q$ має нескінченно велика сфера чи навпаки.

Заряджена сфера має енергію, величина якої може бути виражена через заряд на сфері та її смність:

$$E = \frac{Q^2}{2C} = \frac{Q^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (15.18)$$

Мінімальний заряд, який може мати заряджена сфера, дорівнює заряду електрона. Тому мінімальна енергія зарядженої сфери становитиме

$$E_{\min} = \frac{e^2}{2C} \quad (15.19)$$

Для квантової точки ця величина може бути дуже істотною, оскільки її радіус, a , отже, й смність, дуже малі. Якщо для оцінок візьмемо $r = 10$ нм, $\epsilon = 10$, то отримаємо такі значення смності сфери і її мінімальної енергії: $C = 1,1 \cdot 10^{-17}$ Ф, $E_{\min} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ еВ. Така енергія відповідає потенціалу квантової точки $V = E/e = 7,5$ мВ. Це дуже істотна величина, внаслідок чого потенціал квантової точки, на якій міститься всього лише один надлишковий електрон, може перешкодити іншим електронам тунелювати на неї, а, відповідно, перешкодити протіканню тунельного струму крізь бар'єр з квантовою точкою. Інакше кажучи, заряд квантової точки блокує протікання електричного струму крізь потенціальний бар'єр, що містить таку точку. Це явище отримало назву кулонівської блокади, яку можна визначити як явище відсутності струму в разі прикладання напруги до тунельного переходу, спричинене неможливістю тунелювання електронів унаслідок їхнього кулонівського відштовхування.

Існування зарядженої області в системі загалом енергетично невигідне, оскільки це збільшує електростатичну енергію системи. Тому будь-яка система за найменшої можливості прямує до електрично нейтрального стану. Звідси випливає, що для того, щоб квантова точка в потенціальному бар'єрі зберігала свій заряд, який міг би блокувати протікання струму крізь потенціальний бар'єр, потрібно, щоб системі було енергетично вигідним утримувати електрон на квантовій точці. А це можливо тільки в тому разі, якщо електростатична енергія квантової точки, яка втратила електрон, стане більшою за енергію квантової точки, на якій цей електрон локалізується.

На перший погляд така можливість видається протиприродною — якщо зважити на вираз для енергії зарядженої сфери (15.18), то

бачимо, що зі зменшенням заряду сфери Q її енергія буде тільки зменшуватися, доки сфера не розрядиться. Але це справедливо лише для ізольованої сфери, коли електричний заряд на неї може поставлятися чи забиратися фіксованими порціями, кратними до заряду електрона. А ось для точки в середовищі ситуація може бути й іншою. Крім електронів, які безпосередньо перетікають на неї чи з неї, заряд в області точки може також наводитись процесами поляризації. З електродинаміки відомо, що якщо вектор поляризації середовища \mathbf{P} ненульовий, то в середовищі виникає поляризаційний заряд густиною $\rho_{\text{пол}} = -\text{div} \mathbf{P}$. Якщо об'єм квантової точки дорівнює $V_{\text{кт}}$, то, крім її власного заряду, на ній локалізується ще поляризаційний заряд $Q_{\text{пол}} = \rho_{\text{пол}} V_{\text{кт}}$. Тому сумарний початковий заряд, локалізований в області квантової точки, може в принципі бути будь-яким і, що у такому разі особливо важливо, – не обов'язково кратним до заряду електрона e . Таку некратність якраз і можуть викликати ефекти поляризації, спричинені випадковими зарядженими домішками в бар'єрі чи спеціально розміщеними неподалік електродами. Переміщатися ж під час тунелювання на точку і з точки заряд може, звичайно, тільки порціями, кратними до заряду електрона.

Втрата квантовою точкою мінімального заряду означає його зменшення на величину e . Як за такої втрати електрона зміниться енергія квантової точки – зменшиться чи збільшиться – залежатиме від величини сумарного початкового заряду Q_0 , локалізованого в області квантової точки. Звичайно, у абсолютній більшості випадків вона буде зменшуватися. Але лише доти, доки початковий заряд Q_0 не стане меншим за $e/2$. За цієї умови кінцевий заряд на квантовій точці $Q = Q_0 - e$ буде вже більшим за $e/2$, а отже, її кінцева електростатична енергія $(Q_0 - e)^2/2C$ буде більшою за початкову. Це означає, що тунелювання електрона з квантової точки за таких умов є енергетично не вигідним і електрон утримуватиметься на квантовій точці, яка, отже, залишатиметься електрично зарядженою. Якщо ж початковий заряд квантової точки переважає $e/2$, то таке тунелювання стає енергетично виправданим. Ці дві ситуації схематично ілюструють відповідно переходи 1 і 2 на рис. 15.5.

З наведеного аналізу випливає, що оскільки напруга на конденсаторі $V=Q/C$, то за напруг від $-e/2C$ до $+e/2C$ струм через тунельний перехід протікати не повинен. Це і є суть ефекту кулонівської блокади. Відповідно, вольт-амперна характеристика

тунельного переходу в режимі кулонівської блокади за малих напруг буде істотно нелінійною, як показано на рис. 15.6.

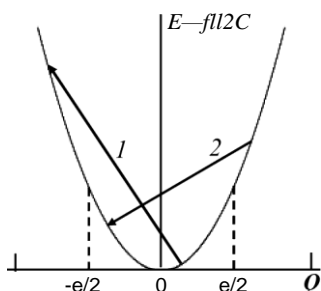


Рис. 15.5. Схематична зміна енергії "i" квантової "i" точки в разі втрати нею одного електрона у випадках, коли "i" початковий заряд с меншим за $e/2$ (1) і більшим за $e/2$ (2)

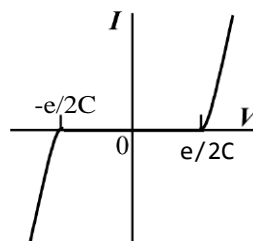


Рис. 15.6. Схематична вольтамперна характеристика бар'єрно "i" структури у режимі кулонівської "i" блокади за малих напруг

Щоб зміни властивостей тунельної структури, викликані потенціальним бар'єром зарядженої квантової точки, можна було відчуті на експерименті як блокування протікання тунельного струму, величина цього бар'єра повинна значно переважати теплову енергію носіїв заряду, щоб останні не могли через нього перестрибувати. Це означає, що повинна виконуватися нерівність

$$\frac{e^2}{2C} \gg k_o T. \quad (15.20)$$

Нерівність (15.20) показує, що для практичного спостереження ефектів кулонівської блокади необхідні малі розміри квантових точок (мала їхня смість) і низькі температури. Для строгого виконання цієї нерівності, коли характеристичні енергії, що входять до неї, відрізняються хоча би на порядок величини, для розглянутих вище параметрів квантової точки, наприклад, температура тунельного контакту не повинна переважати 10 К. Для спостереження ефекту кулонівської блокади за вищих температур необхідно зменшувати розміри квантової точки, а відповідно й її смість.

Квантова точка, як і будь-який конденсатор, не може зарядитися миттєво. Як відомо, заряджання конденсатора смістю C через опір R — це процес, який відбувається в часі за законом експоненти:

$$D(t) = CC(1 - e^{-t/RC}) \quad (15.21)$$

де V — напруга на обкладках конденсатора. Тому характеристичний час заряджання квантової точки через потенціальний бар'єр з тунельним опором R_T становить $R_T C$. Енергія зарядженої квантової точки і час її заряджання повинні задовольняти принцип невизначеності Гейзенберга:

$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2}$. З цього співвідношення отримуємо ще одну вимогу, виконання якої є необхідним для того, щоб міг проявитися ефект кулонівської блокади. Ця вимога стосується величини тунельного опору структури:

$$R_T > \frac{h}{e^2}. \quad (15.22)$$

Як бачимо, тунельний опір повинен бути великим і перевищувати характеристичну величину квантового опору $h/e^2 = 25,8$ кОм, яку ми вже не один раз згадували.

Якщо тунельний перехід з квантовою точкою увімкнути в електричне коло з невеликою постійною напругою, більшою за $e/2C$, в колі потече електричний струм. Перенесення електричного заряду в колі відбувається у результаті малих переміщень великої кількості носіїв заряду, так, що цей заряд не є дискретним в масштабі заряду електрона e . Тому на переході як конденсаторі почне поступово накопичуватися електричний заряд. Коли він досягне $e/2$, енергія електрона на стоці й енергія електрона на квантовій точці зрівняються між собою. Тоді відбудеться тунелювання одного електрона зі стоку на квантову точку, а з неї на витік, тобто через тунельний перехід пройде імпульс тунельного струму. Після тунелювання електрона заряд на переході зменшується на величину e і заряджання починається заново. Щоб компенсувати втрату одного електрона на переході, потрібно затратити деякий час t , який за струму в колі I буде становити $t = e/I$. Коли заряд на переході вдруге досягне величини $e/2$, один електрон знову тунелює і все почнеться спочатку. Цей процес нагадує формування крапель води, які витікають з нещільно закритого крана — спочатку на виході з крана накопичується вода, з якої формується крапля, котра утримується поверхневим натягом, потім під впливом сили тяжіння вона відривається і падає, після чого заново починається формування наступної краплі. В результаті тунелювання електрона крізь тунельний перехід з квантовою точкою набуває осциляційного

характеру. Частота осциляцій тунельного струму f становить $f = 1/t = I/e$. Такі осциляції отримали назву одноелектронних тунельних осциляцій.

Ще раз повернемося до того, що для кулонівської блокади на квантовій точці повинен бути заряд, менший за $e/2$, а для протікання тунельного струму крізь бар'єр поелектронно напруга на бар'єрі повинна бути близькою до $e/2C$. Сумарний заряд на квантовій точці формується як суперпозиція зарядів електронів, які є на ній, і позитивного заряду $Q_{\text{пол}}$ наведеного ефектами поляризації. Вочевидь, що він може бути меншим за $e/2$ за будь-якої кількості електронів n на точці, якщо забезпечити необхідне значення заряду $Q_{\text{пол}}$: $(-ne + Q,) < e/2$. Це створює можливість керувати одноелектронними осциляціями на тунельному бар'єрі цілеспрямовано, змінюючи потенціал квантової точки за допомогою додаткового електрода — затвора. Затвор повинен бути зв'язаний з квантовою точкою винятково смісно і розташований від неї достатньо далеко, щоб запобігти можливості тунельних переходів. Така структура схематично показана на рис. 15.7.

У структурі, показаній на рис. 15.7у $Q_{\text{пол}} = C_g V_g$. Тоді якщо на квантовій точці міститься n електронів, то її заряд дорівнює $Q = -ne + C_g V_g$. Відповідно повна енергія квантової точки має вигляд:

$$= \frac{(-ne + C_g V_g)^2}{2C} \quad (15.23)$$

де C — повна ємність, що враховує ємності правого і лівого тунельних бар'єрів, а також ємність C_g .

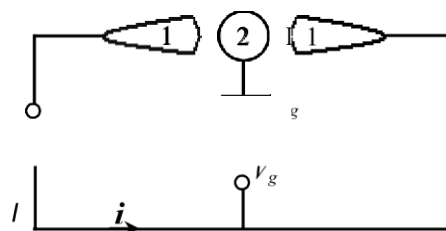


Рис. 15.7. Трьохелектродна структура на основі тунельного бар'єра з квантовою точкою (2).

Під'єднання до зовнішнього кола здійснюється за допомогою електродів “стік” і “витік” (1), на які подається напруга V_{sd} . Затвор зв'язаний з квантовою точкою **СМНІСТ** C_g . На затвор подається напруга V_g , за допомогою якої можна керувати опором електрично активної області.

Якщо співвідношення між V_g та e , що $|-ne + C_g V_g| < e/2$, то всі n електронів будуть утримуватися на квантовій точці і за напруги на бар'єрі, меншої за $e/2C$, бар'єр буде в режимі кулонівської блокади. Якщо ж напруга між стоком і витком трохи перевищить $e/2C$, виникнуть умови для одноелектронного тунелювання. Якщо напругу на затворі змінити на величину V_g так, щоб виконувалася рівність

$$E(n+1, V_g + \Delta V_g) = E(n, V_g) \quad (15.24)$$

то умови для одноелектронного тунелювання за постійної напруги на бар'єрі зберуться і тоді, коли на точці буде $n + 1$ електрон. Відповідно до співвідношення (15.23) напруга на затворі для цього повинна змінитися на величину

$$\Delta V_g = \frac{e}{C_g} \quad (15.25)$$

Змінюючи потенціал на затворі на величину, що задається рівністю (15.25), ми щоразу створюємо умови для тунелювання наступного електрона, якщо попередній тунелював на квантову точку за напруги на затворі, меншої за модуль на величину e/C_g . Це означає, що провідність структури типу показаної на рис. 15.7 буде осцилювати зі зміною напруги на затворі, а період таких осциляцій за напругою визначатиметься формулою (15.25). Такі осциляції насправді спостерігаються.

Як приклад, на рис. 15.8 показано осциляції провідності, отримані на бар'єрній 2D структурі з центральним електродом-точкою, потенціалом якого керували за допомогою напруги на затворі V_g .

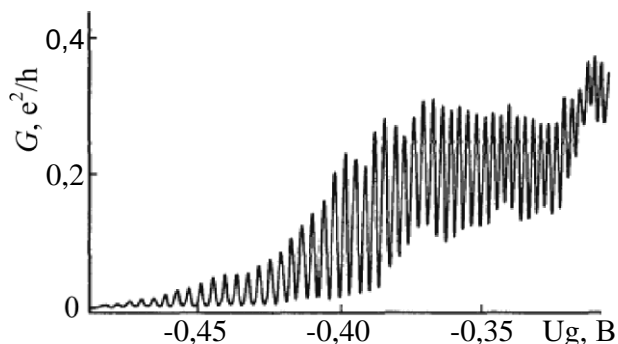
Отже, пристрій, схематично показаний на рис. 15.7, працює як керований напругою одно-електронний польовий транзистор — керування проходженням електронів крізь бар'єр здійснюється поштучно, по одному. Ще одне дуже цікаве фізичне явище в разі виконання умов (15.20) і (15.22) виникає тоді, коли напруга на

тунельному переході з квантовою точкою не залишається постійною, а повільно змінюється з часом. Тоді вольт-амперна характеристика тунельного переходу може набувати східчастого вигляду (рис. 15.9).

Показана на рис. 15.9, а. східчаста вольт-амперна характеристика одержана за допомогою сканувального тунельного мікроскопа на тунельній структурі з квантовою точкою у вигляді кластера золота. На рис. 15.9, б показана сама структура, на якій була отримана ця характеристика. Східчасті вольт-амперні характеристики тунельних переходів дістали назву кулонівської драбини.

Щоб зрозуміти природу кулонівської драбини, розглянемо еквівалентну електричну схему тунельного переходу з провідною квантовою точкою у бар'єрі (рис. 15.10).

Фізично перехід з провідною квантовою точкою являв собою малу провідну частинку, відділену тунельними бар'єрами від контактів — стоку і витоку. Кожен з цих бар'єрів характеризується певними ємністю C_1 (C_2) і тунельним опором R_1 (R_2). Заряд на кожному з конденсаторів однаковий, оскільки квантова точка є "обкладкою" одночасно для кожного з них.



*Рис. 15.8. Провідність бар'єрно-2D структури з центральним електроном-точкою як функція зміщення на затворі, ємнісно зв'язаному з центральним електроном.
(Згідно з Ford C.G.B. et al. Nanostructured Materials, 3 (1993) 283)*

Якщо початковий заряд на квантовій точці був Q_0 , а в результаті тунелювання за напруги на переході V на неї потрапило n електронів, то її заряд за такої напруги становитиме $Q = Q_0 - ne$. Різні характеристики тунельних переходів ліворуч і праворуч від квантової точки зумовлюють різну швидкість, різний темп $\Gamma \sim 1/RTC$ тунелювання електронів крізь ці переходи. Виражаючи ємність через

заряд на обкладках конденсатора і різницю потенціалів між ними, отримусмо:

$$\Gamma_{1(2)} = \delta E_{1(2)} / (Q_0 - ne)^2 R_{1(2)}, \quad (15.26)$$

де

$$\begin{aligned} * \Delta_1 &= (Q_0 - ne) \Gamma_1 - (Q_0 - ne)^2 / 2C_1, \\ ** Z &= \text{ПРО} - \text{ле})^* / 2C_2 - \text{ПРО} - \text{ле}) / \Lambda_Z. \end{aligned} \quad (15.27)$$

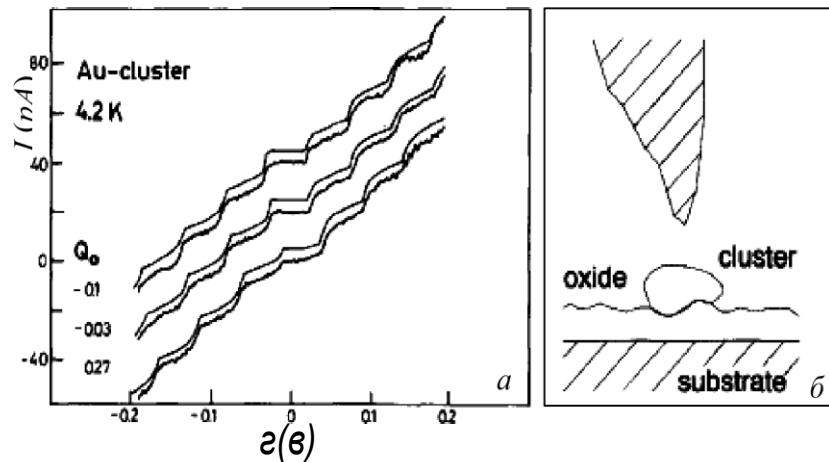


Рис. 15.9. Кулонівська драбина, виміряна на кластері золота при 4,2 К (а) і схема експерименту, з якої вона отримана (б). Один тунельний бар'єр формували наконечник сканувального тунельного мікроскопа і кластер Au, розділені вакуумним прошарком. Другий тунельний бар'єр формував шар оксиду між кластером і підкладкою. Наведено порівняння експериментальних і теоретичних кривих. Розрахункові параметри становили: C_1 — 2,2 аФ, C_2 — 3,1 аФ, R_1 — 60 МОм, R_2 — 3,2 ГОм, а значення Q становили $-0,1$, $-0,03$ і $0,27e$. Всі криві зміщені по осі струму для наочності і мали нульовий струм за нульової напруги. (Згідно з Н. van Kempen et al. Physica B 204 (1995) 51)

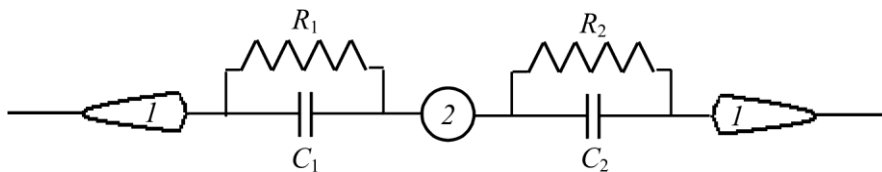


Рис. 15.10. Еквівалентна електрична схема тунельного переходу з провідною квантовою точкою (2) у бар'єрі між стоком і витоком (1)

Різниці потенціалів V_1 і V_2 на першому і другому тунельних переходах зв'язані з загальною різницею потенціалів V на переході:

$$V_1 = \frac{UC_2}{C_1 + C_2} - \frac{me - D_0}{C_1 + C_2}$$

$$V_2 = \frac{UC_1 + ne - Q_0}{C_1 + C_2} - \frac{me - D_0}{C_1 + C_2} \quad (15.28)$$

Якщо RT і C переходів ліворуч і праворуч від квантової точки однакові, то темп тунелювання крізь них відповідно до співвідношень (15.26) і (15.27) теж буде однаковий — скільки електронів приходить на квантову точку за фіксований проміжок часу, стільки ж її покидає. Тому за таких умов струм через перехід зі збільшенням напруги зростатиме плавно.

За несиметричності переходів кількість електронів, які приходять на квантову точку за фіксований проміжок часу, і кількість електронів, що її покидають, є різною, тому залежно від прикладеної напруги на квантовій точці може існувати деяка кількість л електронів. У разі збільшення напруги до значення, достатнього для закидання на квантову точку $l + 1$ -го електрона, відбувається тунелювання електрона і струм різко збільшується. Подальше збільшення напруги супроводжується повільним зростанням струму доти, доки напруга не сягне значення, за якого наступний, $l + 2$ -й електрон зможе потрапити на квантову точку. Його тунелювання приведе до подальшого різкого зростання струму і так далі.

Отже, хоча струм через систему протікає неперервно, у кожен момент часу на квантовій точці буде існувати певна кількість електронів, яка залежить від прикладеної напруги. Це і веде до вольт-амперної характеристики типу кулонівської драбини. Сходинок кулонівської драбини будуть тим яскравіше виражені, чим асиметричнішими будуть переходи. У разі симетричних переходів, тобто за рівності їхнього опору та смності, сходинок зникають.

Необхідно зауважити, що хоча ефект кулонівської блокади для своєї реалізації вимагає малих розмірів r квантової точки відповідно до умови (15.20), що накладає обмеження на смність структури, умова малості у такому разі істотно інша за умову малості, яка повинна виконуватися, щоб енергетичний спектр точкового утворення квантувався. Тому ефекти кулонівської блокади і розмірного квантування є незалежними. Зокрема, кулонівська блокада спостерігається у таких структурах, як, наприклад, острівцеві плівки металів, де, як зазначалося у вступі, внаслідок

високого значення енергії Фермі електронів і, відповідно, малої довжини їхньої хвилі де Бройля розмірне квантування практично не спостерігається.

На основі явища кулонівської блокади можна виготовити принципово новий прилад — одноелектронний транзистор. Переміщення електронів у такому транзисторі відбувається за рахунок тунелювання. Оскільки часи тунелювання електрона доволі малі, то теоретична межа швидкодії одноелектронного транзистора, відповідно, дуже висока. З іншого боку, робота, необхідна для переміщення одного електрона, також мала. Відповідно малим є й енергоспоживання одноелектронних пристроїв. За оцінками, теоретична межа швидкодії одноелектронного транзистора становить сотні терагерц, а енергоспоживання одного пристрою — $3 \cdot 10^{-8}$ Вт.

Одноелектронний транзистор може перебувати у двох станах — або у стані кулонівської блокади, або у провідному стані. Це дає змогу створювати на його основі пристрої, які можуть слугувати комірками комп'ютерної пам'яті. Дуже малі розміри одноелектронних транзисторів за високої швидкодії і низького енергоспоживання роблять дуже перспективним таке їхнє застосування.

На основі одноелектронного транзистора, як передбачається, можна виготовити стандарт сили струму, так звану електронну помпу, використовуючи яку, можна було б вимірювати силу струму набагато точніше ніж за допомогою чинних стандартів.

Контрольні запитання і завдання

1. Охарактеризуйте 0D структуру з погляду її спільних і відмінних рис з квантово-розмірними структурами вищої вимірності.
2. Дайте визначення екситона і зробіть порівняльний аналіз спектрів екситонного поглинання у 3D кристалах і квантових точках.
3. Сформулюйте та обґрунтуйте суть наближень, які можуть бути використані для аналізу поведінки екситонів у квантових точках великого і малого радіусів.
4. Зробіть порівняльний аналіз спектрів екситонного поглинання у квантових точках великого і малого радіусів.
5. Поясніть, від чого і як залежить енергетичне положення піка екситонного поглинання квантової точки та для чого і як можна

використати розкид енергетичних параметрів екситонних піків поглинання в ансамблях квантових точок.

6. В ансамблі квантових точок, виготовлених з напівпровідникового матеріалу, в якому $m_e = m_h = 0,2m_0$, а $\epsilon = 20\epsilon_0$, розкид параметрів за розмірами становить 10 % від середнього значення радіуса точок $a_{сер} = 25$ нм. Визначте зміщення екситонного піка поглинання квантових точок щодо ширини забороненої зони вихідного напівпровідника і його розкид за енергіями.

7. Розв'яжіть завдання 6 за умови, що середнє значення радіуса квантових точок в ансамблі становить $a_{сер} = 0,25$ нм. Впливом енергії кулонівської взаємодії на положення екситонного піка поглинання знехтуйте. Порівняйте та інтерпретуйте отримані результати.

8. У чому полягає фізична суть явища кулонівської блокади, як і чому вона виникає?

9. Сформулюйте та обґрунтуйте умови, за яких на тунельній структурі може спостерігатися явище кулонівської блокади.

10. Поясніть, чому саме в тунельних структурах, в які впроваджені провідні області розмірів квантових точок, спостерігається явище кулонівської блокади.

11. Побудуйте в інтервалі температур 4,2–300 K приблизний графік залежності розмірів сферичної квантової точки від температури, за яких могло би спостерігатися явище кулонівської блокади на точці, і проаналізуйте можливі температурні межі його спостереження.

12. Поясніть механізм протікання струму через тунельний бар'єр в умовах кулонівської блокади.

13. Побудуйте та обґрунтуйте вольт-амперну характеристику бар'єрної структури з квантовою точкою у режимі кулонівської блокади.

14. Поясніть природу обмеження на величину тунельного опору тунельної структури з квантовою точкою, за якого може виникати явище кулонівської блокади, і обґрунтуйте його величину.

15. Поясніть, що таке одноелектронні процеси у тунельних структурах і як вони виникають.

16. Поясніть зв'язок між явищем кулонівської блокади та одноелектронними процесами у тунельних структурах.

17. Що таке одноелектронні тунельні осциляції, коли і чому вони виникають і як ними можна керувати?

18. Що таке кулонівська драбина, як і чому вона виникає у тунельних структурах, що містять квантову точку?

19. Побудуйте еквівалентну електричну схему тунельного переходу з провідною квантовою точкою та обґрунтуйте з її допомогою можливість виникнення вольт-амперної характеристики типу кулонівської драбини.

20. Які практичні використання може мати явище кулонівської блокади?

21. Поясніть, чому очікувана теоретична межа швидкодії нових приладів наноелектроніки – одноелектронних транзисторів є дуже високою і становить величину сотні терагерц.

22. Поясніть, чому очікувана теоретична межа енергоспоживання одноелектронних транзисторів є дуже малою і становить величину кілька десятків нановат.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. Электронные свойства двумерных систем. — М.: Мир, 1985.
2. Баранский П.И., Ключков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника: Справочник. — К: Наукова думка, 1975.
3. Вакарчук І.О. Квантова механіка. — Львів: Львівський національний університет ім. І. Франка, 2004.
4. Гапоненко С.В. Оптические процессы в полупроводниковых нанокристаллитах (квантовых точках) // ФТП. — 1996. — Т. 30. — Вып. 4. — С. 577—619.
5. Довгий Я. Фуллерени // Світ фізики. — 2000. — № 3. — С. 10—17.
6. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // УФН. — 1993. — Т. 163. — № 9. — С. 33—60.
7. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. — 2002. — Т. 172. — № 4. — С. 401—438.
8. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // УФН. — 2004. — Т. 174. — № 11. — С. 1191—1231.
9. Заячук Д.М. Низькорозмірні структури і надгратки. — Львів: В-во Національного університету “Львівська політехніка”, 2006.
10. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури. — Львів: В-во Національного університету “Львівська політехніка”, 2009.
11. Квантовый эффект Холла // Под ред. Ю.В. Шмарцева. — М.: Мир, 1986.
12. Квантовый эффект Холла // Под ред. Р. Пренджа. — М.: Мир, 1989.
13. Керл Р.Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // УФН. — 1998. — Т. 168. — № 3. — С. 331—342.
14. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978.
15. Клитцинг К. фон. Квантовый эффект Холла // УФН. — 1986. — Т. 150. — Вып. 1. — С. 107—126.
16. Крото Г. Симметрия, космос, звезды и C₆₀ f/ УФН. — 1998. — Т. 168. — № 3. — С. 343—358.
17. Кульбачинский В.А. Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки. — М.: МГУ, 1998.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Краткий курс теоретической физики. Квантовая механика. — М.: Наука, 1972.

19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Ч. 1. — М.: Наука, 1976.
20. Лафлин Р.Б. Дробное квантование // УФН. — 2000. — Т. 170. — № 3. — С. 292—303.
21. Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А., Копьев П.С., Алферов Ж.И., Бимберг Д. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // ФТП. — 1998. — Т. 32. - № 4. — С. 385—410.
22. Нанoeлектроника: монография в двух книгах. Ки. 1. Введение в нанoeлектронные технологии /Г.М. Младенов, В.М. Спивак, Е.Г. Колева, А.В. Богдан.—Киев-София: «Аверс», 2010.—332 с.
23. Нанoeлектроника: монография в двух книгах. Ки. 2. Наноструктурированные материалы и функциональные устройства /Ю.И. Якименко, А.Н. Шмырева, Г.М. Младенов, В.М. Спивак, Е.Г. Колева, А.В. Богдан. Под общей редакцией Ю.И. Якименко.—Киев-София: «Аверс», 2011.—388 с
24. Силин А.П. Полупроводниковые сверхрешетки // УФН. — 1985. — Т. 147. — Вып. 3. — С. 485—521.
25. Смит Р. Полупроводники. — М.: Мир, 1982.
26. Смолли Р.Е. Открывая фуллерены // УФН. — 1998. — Т. 168. — № 3. — С. 323—330.
27. Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки. — М.: Мир, 1989.
28. Цидильковский И.М. Зонная структура полупроводников. — М.: Наука, 1978.
29. Цуи Д. Соотношение беспорядка и взаимодействия в двумерном электронном газе, помещенном в сильное магнитное поле // УФН. — 2000. — Т. 170. — № 3. — С. 292—303.
30. Шик А.Я. Сверхрешетки — периодические полупроводниковые структуры // ФТП. — 1974. — Т. 8, Вып. 10. — С. 1841—1864.
31. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А. Физика низкоразмерных систем. — Санкт-Петербург: Наука, 2001.
32. Штермер Х. Дробный квантовый эффект Холла // УФН. — 2000. — Т. 170. — № 3. — С. 304—319.
33. Campbell E. E. B., Rohmund F. Fullerene reactions // Rep. Prog. Phys. — 2000. — V. 63. — P. 1061—1109.
34. Charlier J.-C. Defects in Carbon Nanotubes // Accounts of Chemical Research. — 2002. — V. 35. — P. 1063—1069.
35. Charlier J.-C., Blase X., Roche S. Electronic and transport properties of nanotubes // Rev. Modern Phys. — 2007. — V. 79. — P. 677—732.

36. Geim A.K. Random walk to graphene // Rev. Modern Phys. – 2011. – V. 83. – P. 851–862.
37. Iijima S. Carbon nanotubes: past, present, and future // Physica B. – 2002. – V. 323. – P. 1-5.
38. Moriarty P. Nanostructured Materials // Rep. Prog. Phys. – 2001. – V. 64. – P. 297–381.
39. Novoselov K.S. Graphene: Materials in the Flatland // Rev. Modern Phys. – 2011. – V. 83. – P. 837–849.
40. Price P.J. Electron transport in polar heterolayers // Surf. Sci. – 1982. – V. 113. – P. 199–210.
41. Stangl J., Holy V., Bauer G. Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures // Rev. Modern Phys. – 2004. – V. 76. – P. 725–783.

Навчальне видання

НАНОЕЛЕКТРОНІКА

Квантово-механічні засади, структури, фізичні властивості

Дмитро Михайлович Заячук
Юрій Іванович Якименко
Віктор Михайлович Співак
Олександр Володимирович Богдан
Анатолій Тимофійович Орлов
Вікторія Михайлівна Коваль

Навчальний посібник

Головний редактор *Наталія Перинська*
Випусковий редактор *Світлана Головченко*
Дизайн обкладинки *Анна Дмитренко*

Підписано до друку 31.10.2013. Формат 70х100/16
Папір офсетний. Ум. друк. арк. 24,76
Наклад 300 прим.

Видавництво «Кафедра»
04136, м. Київ, вул. Маршала Гречка 13, оф. 117
e-mail: kafedra.druk@gmail.com
тел./факс: (044) 501-18-30
(067) 442-98-78

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ДК № 4175 від 20.10.2011 р.

Друкарня «Гордон»
03179, м. Київ, вул. Котельникова, 95
Тел./факс (044) 501-35-69
Свідоцтво про державну реєстрацію
ДК № 1422 від 08.07.2003